

Titre: Détection de gaz par un capteur microfabriqué à cavité Fabry-Pérot
Title: fonctionnalisée avec des polymères

Auteur: Philippe Jubinville
Author:

Date: 2017

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Jubinville, P. (2017). Détection de gaz par un capteur microfabriqué à cavité
Citation: Fabry-Pérot fonctionnalisée avec des polymères [Mémoire de maîtrise, École
Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/2698/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/2698/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** Yves-Alain Peter
Advisors:

Programme: Génie physique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

DÉTECTION DE GAZ PAR UN SENSEUR MICROFABRIQUÉ À CAVITÉ
FABRY-PÉROT FONCTIONNALISÉE AVEC DES POLYMÈRES

PHILIPPE JUBINVILLE
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)
JUILLET 2017

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

DÉTECTION DE GAZ PAR UN SENSEUR MICROFABRIQUÉ À CAVITÉ
FABRY-PÉROT FONCTIONNALISÉE AVEC DES POLYMÈRES

présenté par : JUBINVILLE Philippe

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. GODBOUT Nicolas, Ph. D., président

M. PETER Yves-Alain, D. Sc., membre et directeur de recherche

M. MOUTANABBIR Oussama, Ph. D., membre

REMERCIEMENTS

Mon directeur Yves-Alain Peter pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et m'avoir guidé à travers ce projet.

Mon collègue de laboratoire pendant plus de deux ans Antoine Leblanc-Hotte pour m'avoir formé sur les appareils et la sécurité dans le laboratoire.

Christophe Clément, Marie-Hélène Bernier et Alireza Mesgar pour les formations et le dépannage en salle blanche.

Yves Drolet et Francis Boutet pour l'aide en laboratoire.

Les stagiaires Cédric Lemieux-Leduc, Levin Ergilbin et Régis Guertin pour l'aide et la bonne humeur.

Odotech et William Skene pour l'aide dans le choix de gaz et de polymères.

Mes autres collègues de bureau qui ont terminé avant moi.

Le groupe de dîner et Anne-Laurence Phaneuf pour les belles discussions le midi.

Le dernier et non le moindre, le jury pour le temps mis à lire ce document.

RÉSUMÉ

L'odorat est l'un des derniers sens qui n'est pas encore complètement répliqué. Le problème principal est qu'alors que la vue n'a que trois longueurs d'onde principales à identifier, l'odorat en a selon les plus basses estimations des milliers. Un travail colossal est nécessaire pour créer des senseurs assez sensibles et surtout capable de discerner ces différentes odeurs. Plusieurs industries voudraient profiter de senseurs de gaz sélectifs qui permettraient par exemple de suivre l'évolution d'un procédé chimique ou encore de mesurer l'émission de polluants de manière à respecter des normes environnementales. Le senseur de gaz développé dans le cadre de ce mémoire a comme principe de base l'expansion d'un polymère en présence de certains gaz. Pour pouvoir mesurer cette expansion, une cavité optique résonante appelée cavité Fabry-Pérot est utilisée. Les propriétés de cette cavité change avec l'expansion du polymère et ce phénomène est très précis, ce qui permet de détecter de très petites expansions, donc d'être très sensible.

Ce travail porte sur un senseur dont la première génération a été développée par St-Gelais et al. (2013). Les buts principaux de cette maîtrise étaient l'amélioration de deux caractéristiques importantes de tout senseur, soit la sensibilité et la sélectivité. Le premier objectif a été atteint à l'aide de l'optimisation du design du senseur avec une amélioration de 120% de la sensibilité avec un senseur en réflexion par rapport au senseur de première génération. La sélectivité a quant à elle été démontrée à l'aide de trois différents polymères, soient le PDMS, le SU8 et le 2,6-diaminotoluène, utilisés avec quatre différents gaz, soient le toluène, le 1-butanol, l'acide valérique et le limonène. Respectivement, des sensibilités maximales de $1,07 \cdot 10^{-3}$, $1,53 \cdot 10^{-4}$, $3,15 \cdot 10^{-3}$ et $1,07 \cdot 10^{-2}$ nm/ppm ont été obtenues.

D'autres caractéristiques importantes à tout senseur comme la reproductibilité ont aussi été évaluées. La dépendance en température et humidité ainsi que la stabilité du polymère ont révélé des problèmes potentiels. Une évaluation du bruit et du temps de réponse a aussi permis de proposer des améliorations au montage expérimental. Finalement, la limite de détection a été estimée sous la partie par million (ppm).

ABSTRACT

Smell is one of the last senses which is not completely replicated. The main problem is that while the eyes only have to detect three different wavelengths, a nose needs to detect thousands of odors or even more depending on which estimate you choose. A huge amount of work is necessary if we want to engineer sensors sensitive enough and also able to differentiate odors. Many industries would benefit from a selective sensor which would be able to monitor a chemical reaction or even detect the emission of pollutant. The gas sensor developed as part of this dissertation is based on the expansion of a polymer in the presence of certain gases. To quantify this expansion, a resonant optical cavity called Fabry-Pérot cavity is used. The properties of such a cavity change with the expansion of the polymer and it is extremely precise. Such a sensor is then able to detect very small expansions which makes it very sensitive.

This main purpose of this work was to improve the two main attributes of a previously reported sensor (St-Gelais et al. (2013)), which are sensitivity and selectivity. The first objective was reached with the help of the optimization of the sensor design. A reflective sensor allowed an improvement of 120% of the sensitivity compared to the first generation of sensors. Selectivity was demonstrated with three different polymers and four gases. The polymers were polydimethylsiloxane (PDMS), SU8 and 2,6-diaminotoluene while the gases were toluene, 1-butanol, valeric acid and limonene. Respectively, maximal sensitivities were $1,07 \cdot 10^{-3}$, $1,53 \cdot 10^{-4}$, $3,15 \cdot 10^{-3}$ et $1,07 \cdot 10^{-2}$ nm/ppm.

Other important characteristics like reproducibility were assessed. The sensor's dependance to temperature and humidity and the polymer stability were determined as potential problems. An evaluation of noise and response time helped to identify improvements to the experimental setup. Finally, the detection limit was estimated to lower than a ppm.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iii
RÉSUMÉ	iv
ABSTRACT	v
TABLE DES MATIÈRES	vi
LISTE DES TABLEAUX	viii
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xi
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1 Revue de littérature	2
1.1.1 Senseurs interférentiels	4
1.1.2 Senseur de première génération	5
1.2 Problèmes et objectifs	6
1.3 Publications	6
1.4 Organisation du mémoire	7
CHAPITRE 2 THÉORIE	8
CHAPITRE 3 CONCEPTION	12
3.1 Théorie	12
3.2 Senseurs potentiels	16
3.3 Méthodologie	18
3.4 Résultats	19
3.4.1 Senseur à miroirs libres	21
3.4.2 Senseur à miroir unique	23
3.4.3 Senseur à cavité et miroirs rempli de polymère	23
3.4.4 Senseur en réflexion	23
3.4.5 Largeur des miroirs	23
3.4.6 Miroir à épaisseur variable	24
3.4.7 Résumé	24

CHAPITRE 4	FABRICATION	26
4.1	Procédé de microfabrication	26
4.2	Résultats de la microfabrication	27
4.3	Polymère	29
CHAPITRE 5	MÉTHODE EXPÉRIMENTALE DE DÉTECTION DE GAZ	33
5.1	Montage expérimental	33
5.2	Traitement de données	36
CHAPITRE 6	RÉSULTATS	38
6.1	Analyse des différents designs de senseur	38
6.2	Démonstration de la sélectivité	40
CHAPITRE 7	DISCUSSION	44
7.1	Effet de la température et de l'humidité	44
7.2	Reproductibilité	47
7.3	Erreur	47
7.4	Précision	50
7.5	Temps de réponse	51
7.6	Stabilité du polymère	52
7.7	Effet du débit	54
CHAPITRE 8	CONCLUSION	56
8.1	Recommandations	57
RÉFÉRENCES	59

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Catégories générales des senseurs de gaz	2
Tableau 1.2	Limite de détection de différents senseurs	2
Tableau 3.1	Résumé des résultats des simulations	24
Tableau 3.2	Épaisseur des cavités des senseurs simulées	25
Tableau 4.1	Épaisseur des cavités des senseurs sur le masque	28
Tableau 4.2	Épaisseur des cavités des senseurs à la fin de la fabrication .	29
Tableau 7.1	Estimation de la limite de détection	50
Tableau 7.2	Comparaison de la limite de détection avec le seuil d'odeur et une norme	50
Tableau 7.3	Comparaison de la limite de détection avec d'autres senseurs	51
Tableau 7.4	Décalage du pic Fabry-Pérot (FP) selon les débits	54

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Schéma du principe de fonctionnement des senseurs interférentiels	4
Figure 1.2	Images MEB du senseur original avant (a et b) et après (c) l'ajout de polymère	6
Figure 3.1	Schéma d'une fibre optique dans une rainure d'alignement . .	14
Figure 3.2	Schéma du senseur à miroirs libres	16
Figure 3.3	Schéma du senseur à miroir de Bragg	17
Figure 3.4	Schéma du senseur avec polymère dans la cavité et dans les miroirs	18
Figure 3.5	Schéma du senseur en réflexion.	18
Figure 3.6	Profil vu de face de la déformation du premier mur de miroir d'un senseur de type original	20
Figure 3.7	Spectre simulé de la transmission d'une cavité FP de type original	21
Figure 3.8	Schéma de l'expansion du polymère dans le senseur original .	22
Figure 3.9	Schéma de l'expansion du polymère dans le senseur à miroirs libres	22
Figure 4.1	Schéma du procédé de microfabrication	27
Figure 4.2	Vue transversale des murs d'un miroir d'une structure de test pour le type original à murs normaux	30
Figure 4.3	Entrée du réservoir à la fin du canal microfluidique	31
Figure 5.1	Schéma du montage utilisé lors de la majorité des tests	33
Figure 5.2	Schéma du montage utilisé lors des tests sur les senseurs en réflexion	34
Figure 5.3	Spectre mesuré du senseur de type O 80 avec du PDMS	35
Figure 5.4	Spectre mesuré du senseur de type O 80 avec du diaminotoluène	35
Figure 5.5	Spectre mesuré du senseur de type O 80 avec du SU8	36
Figure 5.6	Maximum d'un pic FP de type O 80 dans le temps, avec et sans traitement	37
Figure 5.7	Courbe typique du maximum d'un pic FP dans le temps . . .	37
Figure 6.1	Décalage du pic FP en fonction de la concentration et du type de senseur	39
Figure 6.2	Décalage du pic FP en fonction de la concentration et du polymère	42
Figure 6.3	Sensibilité du senseur en fonction de la combinaison polymère-gaz	43
Figure 7.1	Décalage du pic FP en fonction de la température du senseur .	44
Figure 7.2	Spectres simulés du senseur de type O 80 avec du PDMS . . .	45

Figure 7.3	Spectres simulés du senseur de type O 80 avec du PDMS où seul l'effet de la température sur les miroirs de Bragg en silicium est considéré.	46
Figure 7.4	Décalage du pic FP en fonction de la concentration de vapeur d'eau pour les trois senseurs	47
Figure 7.5	Reproductibilité des mesures	48
Figure 7.6	Puissance dans le temps de la source large bande à 1532 nm .	48
Figure 7.7	Spectres mesurés des trois senseurs de gaz au premier, troisième et cinquième mois	53

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

BHF	<i>Buffered HF</i>
SCCM	<i>Standard Centimeter Cube per Minute</i>
dB	Décibel
DI	Déionisé
DRIE	<i>Deep Reactive-Ion Etching</i>
FP	Fabry-Pérot
FSR	<i>Free Spectral Range</i>
FWHM	<i>Full Width Half Max</i>
MEB	Microscope Électronique à Balayage
MEMS	<i>Micro ElectroMechanical Systems</i>
MOSFET	Senseur à transistor à effet de champ
NA	Non-applicable
ND	Non-Documenté
NM	Non-mesuré
OSA	<i>Optical Spectrum Analyzer</i>
PDMS	Polydimethylsiloxane
ppb	Partie par milliard
ppm	Partie par million
RAA	Règlement sur l'assainissement de l'atmosphère
RIE	<i>Reactive Ion Etching</i>
RPM	Rotation Par Minute
VOC	<i>Volatile Organic Compounds</i>
Y.E.S.	<i>Yield Engineering System</i>

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Durant les dernières années, un travail considérable a été effectué pour tenter de recréer les sens. L'odorat est l'une des fonctions les plus compliquées à recréer, puisque les caractéristiques nécessaires à un senseur de gaz ne sont pas seulement la sensibilité aux petites quantités de gaz, mais aussi la sélectivité, c'est-à-dire sa capacité à différencier plusieurs gaz. C'est cette sélectivité qui permet d'identifier le gaz voulu et qui rend le senseur utile dans un environnement où il y a une multitude de composés présents. À long terme, un des buts est la création d'un nez artificiel qui aurait les mêmes capacités que le nez humain et pourrait être utilisé comme prothèse. Toutefois, il y a un grand nombre d'autres applications qui ont besoin de senseur de gaz artificiel. Historiquement, la détection de gaz se positionne dans un besoin d'augmenter la sécurité contre certains gaz dangereux. L'exemple classique des mineurs et des canaris est l'une des premières démonstrations de ce besoin. Les mineurs amenaient avec eux des canaris, reconnus pour chanter. Lorsque la concentration de gaz dangereux comme le monoxyde de carbone devenait trop grande, les canaris arrêtaient de chanter, ce qui indiquait aux mineurs qu'il fallait évacuer. Un des premiers exemples de détecteur artificiel moderne est le détecteur à monoxyde de carbone qui est installé dans les maisons. Il remplit le même rôle que le canari, mais est beaucoup plus pratique. Plus récemment, de nombreuses autres avenues ont été étudiées, comme la vérification de la qualité de la viande par les gaz qu'elle émet. La viande avariée pourrait ainsi être détectée par les émissions des bactéries présentes dans celle-ci.

Il existe un grand nombre de type de senseurs de gaz différents. Ceci s'explique en partie par le fait qu'un senseur ne peut pas s'utiliser dans tous les différents environnements, qui peuvent varier grandement ; le degré d'humidité ou la température peuvent être grandement différents, tout comme les besoins logistiques. Dans les mines, par exemple, un senseur de gaz a besoin de pouvoir fonctionner à de très grandes distances d'un centre de contrôle. Les senseurs électriques, bien que les plus communs, présentent des problèmes dans certains environnements. Dû à la possibilité d'arcs électriques, ce type de senseur n'est pas le plus approprié dans un endroit avec des gaz inflammables qui doivent être isolés de toute source potentielle d'ignition. La présence d'une interférence électromagnétique forte peut aussi nuire à un senseur électrique. Dans ces cas, un senseur entièrement optique est plus approprié. De l'électronique est bien sûr nécessaire pour générer et capter la lumière, mais cette partie peut facilement être isolée de l'extérieur ou hors de l'environnement dangereux avec simplement des fibres optiques se rendant au senseur.

1.1 Revue de littérature

Il existe un grand nombre de différents de senseurs de gaz dont un résumé est présenté au tableau 1.1. Les plus petites quantités détectables de gaz, soit les limites de détection, de certains senseurs sont présentées au tableau 1.2

Tableau 1.1 Catégories générales des senseurs de gaz

Catégorie	Matériau sensible	Principe de détection
Électrochimique	Électrolyte, métal catalytique, polymère conducteur	Courant, voltage résistance
Thermique	Pellistor	Changement de température dû à la combustion de l'analyte
Mécanique	Couche mince organique ou inorganique	Changement de fréquence ou d'amplitude d'une onde acoustique
Optique	Aucun, polymère, colorant organique	Absorption, modulation optique, changement de couleur

Tableau 1.2 Limite de détection de différents senseurs

Catégorie	Limite de détection	
Électrochimique	0,05 ppm - CO	(Mao et al. (2012))
	0,1 ppm - toluène	(Zhou et al. (2017))
Thermique	1 ppm - toluène	(Park et al. (2014))
Mécanique	0,38 ppm - toluène	(Then et al. (2006))
	11,5 ppm - CH ₄	(Webber et al. (2017))
Optiques :	Absorption	0,005 ppm - CH ₄ (Dong et al. (2016))
	Colorimétrique	0,008 ppm - H ₂ S (Li and Suslick (2016))
	Interférentiel	1,7 ppm - toluène (Reddy et al. (2011))
	Interférentiel	1,6 ppm - m-xylène (St-Gelais et al. (2013))

La catégorie la plus commune et la plus développée de senseur est celle des senseurs électrochimiques. Elle regroupe tous les senseurs qui ont comme principe de fonctionnement une interaction entre les molécules de gaz et un matériau sur le senseur, ce qui module un courant électrique passant dans le matériau. Entre autres, cette catégorie comprend les senseurs à oxyde métallique (Simon et al. (2001); Briand et al. (2007); Mao et al. (2012); Zhou et al. (2017)), les senseurs à polymère conducteur (Bai et al. (2007)) et les senseurs à transistor à effet de champ (MOSFET) (Briand et al. (2000)). Les plus communs sont ceux à oxyde métallique, reconnus pour leur grande sensibilité. Toutefois, ils consomment beaucoup d'énergie car il faut les maintenir à haute température. Les senseurs MOSFET sont quant à eux petits et peu dispendieux à opérer mais ont besoin d'un environnement contrôlé. Les senseurs

à polymères conducteurs sont peu chers et réagissent rapidement mais sont sensibles à la température et l'humidité. Le polymère peut aussi avoir un temps de vie limité.

Les senseurs thermiques mesurent le changement de température dû à la combustion du gaz de manière contrôlée (Park et al. (2014)). Ces senseurs ont des temps de réponse très rapide et un temps de récupération court. Ils sont spécifiques aux molécules oxydées, mais y sont donc limités, en plus de fonctionner à haute température.

Une autre catégorie est celle des senseurs mécaniques, qui sont principalement ceux à onde acoustique (Wohltjen and Dessy (1979); Webber et al. (2017)). Ils ont une bonne sensibilité ainsi qu'un temps de réponse rapide. Ils sont petits et peu dispendieux. De plus, ils sont recouverts d'un matériau sensible qui peut être facilement changé, ce qui fait que ce type de senseur peut potentiellement détecter n'importe quelle molécule, en autant que le matériau approprié est trouvé. Toutefois, ils requièrent une circuiterie complexe et sont sensibles à la température.

La dernière catégorie comprend les senseurs optiques. Les senseurs à absorption dans l'infrarouge (Werle et al. (2002); Dong et al. (2016)), ceux à fluorescence (Remillard and Jones (1999)) et ceux interférentiels (Reddy et al. (2011); St-Gelais et al. (2013)) sont les trois principaux types de senseurs optiques. Les senseurs à absorption dans l'infrarouge détectent le changement dans l'absorption du gaz dû à l'analyte à détecter. Ils sont très simples mais sont toutefois limités dans le type d'analyte. De plus, ils peuvent difficilement être sélectifs et perdent alors leur simplicité (Enomoto et al. (2013); Noro et al. (2003)). Une sous-catégorie de ces senseurs est celle des senseurs colorimétrique (Feng et al. (2010); Li and Suslick (2016)), qui utilisent un matériau qui absorbe l'analyte, ce qui cause un changement de son absorption. Cette modification permet au senseur de devenir plus sélectif. Les senseurs à fluorescence sont utilisés à une longueur d'onde plus petite, souvent dans le visible, et détectent la fluorescence de l'analyte ou celle d'un matériau absorbant l'analyte. Ils sont plus précis que les senseurs colorimétriques mais sont eux aussi limités dans les analytes détectables. Finalement, la dernière grande catégorie est celle des senseurs interférentiels, qui comprend tous les senseurs utilisant de l'interférence optique pour mesurer la concentration d'une analyte, principalement par le changement d'indice de réfraction dans le gaz où dans un matériau l'absorbant. En général, les senseurs de ce type sont très précis, mais sont assez complexes et peuvent difficilement être déplacés. Le senseur présenté dans ce mémoire est interférentiel et la revue de littérature se concentre donc sur cette sous-catégorie.

1.1.1 Senseurs interférentiels

Les senseurs optiques par interférence ont des designs très variés. Une distinction importante à faire entre ceux-ci est le plan dans lequel la lumière est injectée. La majorité des senseurs interférentiels sont « hors-plans », c'est-à-dire que la lumière est injectée perpendiculairement au substrat. Dans ce cas, l'interférence se fait en général à travers des couches minces déposées sur le substrat. Si la lumière est injectée parallèlement au substrat, l'expression « dans le plan » sera utilisée.

La plupart des senseurs interférentiels hors-plans fonctionnent similairement. Ces senseurs utilisent une ou des couches minces de manière à avoir de l'interférence dans la réflexion d'un faisceau arrivant perpendiculaire ou à angle, ce qui crée des pics de résonance dans le spectre. Les senseurs les plus simples sont constitués d'une couche mince d'un matériau absorbant l'analyte déposé sur un substrat (Reddy and Fan (2012)). Le matériau absorbant change la longueur du chemin optique (nL) soit en changeant d'indice de réfraction (n) seulement ou en ayant en plus une expansion (L). Ce changement de la longueur du chemin optique est observable par un décalage des pics d'interférences (figure 1.1). Toutefois, la réflexion R est

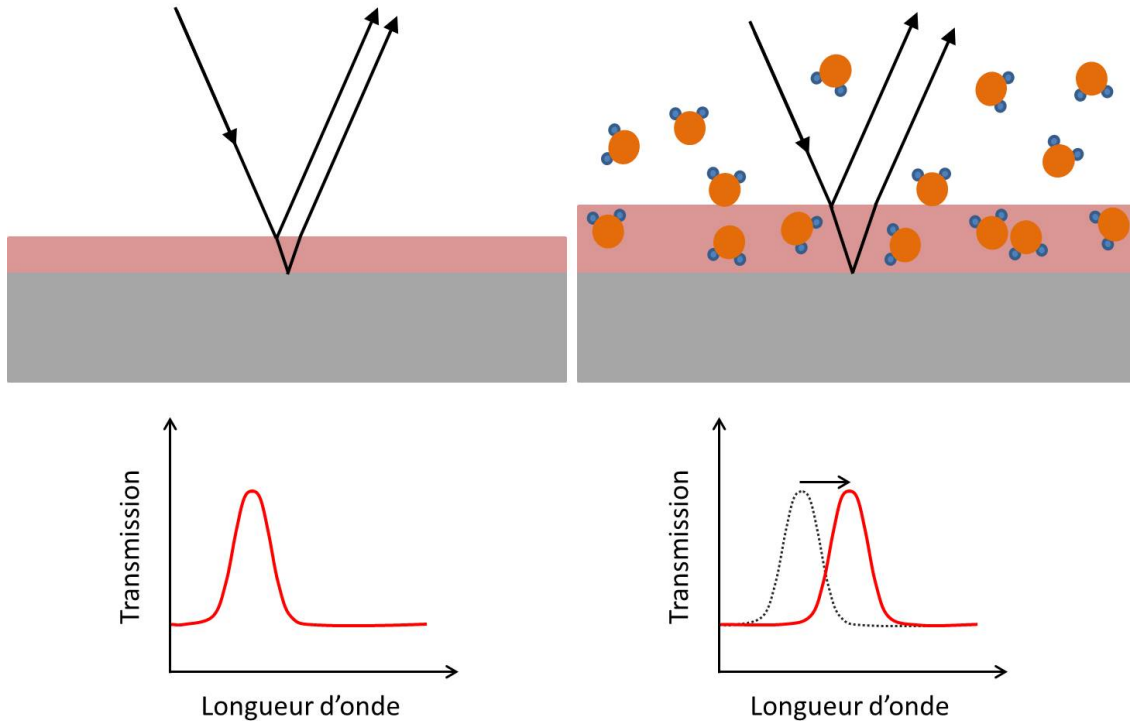


Figure 1.1 Schéma du principe de fonctionnement des senseurs interférentiels. Le senseur à gauche est au repos alors que celui à droite est avec analyte.

alors assez faible, ce qui limite la finesse des pics, définie par $\mathfrak{F} = 4R/(1 - R)^2$. La limite de

détection du gaz est alors moins bonne. Une solution utilisée est de faire un empilement de couches minces en alternance avec le matériau absorbant (Vernhes et al. (2013)). Avoir une plus grande différence d'indice de réfraction entre les matériaux permet aussi d'atteindre le même objectif avec moins de couches (Ho et al. (2015); Tao et al. (2016)).

Les senseurs interférentiels dans le plan sont beaucoup plus rares, dû à leur design plus complexe qui favorise l'intégrabilité (Surdo et al. (2012); St-Gelais et al. (2013)). Ils fonctionnent avec des miroirs de Bragg, soit une alternance d'air et de minces murs de silicium. Le silicium est pratique car il est alors possible d'utiliser les techniques conventionnelles de microfabrication. De plus, les miroirs fabriqués de cette façon ont une bonne réflectivité due à la grande différence d'indice de réfraction entre l'air (environ 1) et le silicium (3,4777 à 1500 nm (Bass et al. (2009))). La difficulté dans de tels senseurs est d'obtenir une bonne finesse, car les miroirs ont plus de pertes. Le parallélisme des miroirs ainsi que le fini des surfaces sont moins bons que ceux des senseurs hors-plans. Ces derniers ont des couches qui sont parallèles sans difficulté et leur rugosité de surface est faible si la déposition est bien effectuée.

1.1.2 Senseur de première génération

Pour bien comprendre ce travail, il est important de présenter son origine. Le travail de maîtrise présenté dans ce mémoire se base sur un senseur de gaz dont le design a été proposé par un ancien étudiant du laboratoire (St-Gelais et al. (2013)). Ce design était une preuve de concept qui a démontré que le senseur était comparable en sensibilité pour la détection de composés organiques volatiles (VOC) et plus facilement intégrable que les autres senseurs optiques. Le principe de fonctionnement est interférentiel. Deux miroirs de Bragg air-silicium se font face, ce qui crée une cavité FP. Un spectre de la transmission de la cavité permet d'identifier des pics de résonance qui dépendent du chemin optique de la cavité, donc de ce qu'il y a entre les miroirs. Ensuite, en insérant un polymère dans la cavité, une cavité résonante sensible à l'absorption de l'analyte par ce polymère est créée. Le principe de fonctionnement est donc le même que celui sur la figure 1.1 mais avec des miroirs plutôt que simplement des interfaces. Une image au Microscope Électronique à Balayage (MEB) est présentée à la figure 1.2.

Sur la figure 1.2 a, on peut observer les quatre composantes importantes du senseur, soit les réservoirs, le canal microfluidique, l'interféromètre de Fabry-Pérot et les rainures pour les fibres optiques, qui facilitent grandement l'alignement. Le plus gros des réservoirs permet de déposer le polymère sous forme liquide et celui-ci se rend à l'autre réservoir par capillarité en utilisant le canal microfluidique qui passe par la cavité Fabry-Pérot. La figure 1.2 c présente le senseur avec du polymère.

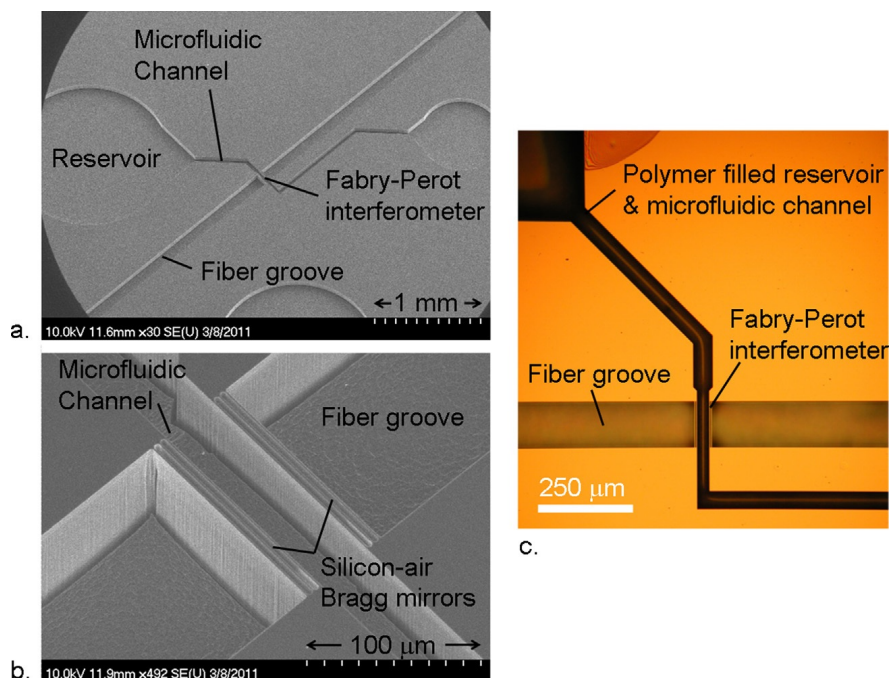


Figure 1.2 Images MEB du senseur original avant (a et b) et après (c) l'ajout de polymère (St-Gelais et al. (2013), utilisé avec permission)

1.2 Problèmes et objectifs

Le but principal de la maîtrise présentée dans ce mémoire était de continuer le développement d'un senseur de gaz basé sur la technologie présenté à la sous-section 1.1.2. Ce but se défini en deux objectifs plus précis :

- Optimiser le design de manière à améliorer les performances mécaniques à l'expansion du polymère et donc la sensibilité
- Caractériser la réponse de différents polymères à différents gaz de manière à démontrer la sélectivité

1.3 Publications

Les résultats en lien avec le deuxième objectif ont permis de faire une présentation à la conférence Optical MEMS and Nanophotonics 2017. L'acte de conférence a été accepté.

P. Jubinville, R. Guertin, L. Erbilgin, W. Skene, Y.-A. Peter, «Selective in-plane Fabry-Pérot gas sensor functionalized with polymer», Optical MEMS and Nanophotonics, accepté pour publication, 2017.

Un article portant sur les résultats du deuxième objectif présenté dans ce mémoire en plus d'une partie de l'analyse présentée dans la discussion est en rédaction.

1.4 Organisation du mémoire

Le chapitre 2 explique la théorie nécessaire à la compréhension du capteur de gaz, soit les paramètres optiques des cavités Fabry-Pérot et l'effet de l'absorption de l'analyte par le polymère. Le chapitre 3 se concentre quant à lui sur les simulations et la modélisation qui ont été effectuées pour comparer des designs potentiels de capteur et déterminer ceux à fabriquer. Des modèles par éléments finis ont permis de prédire l'expansion du polymère qui était ensuite utilisée dans une simulation de la réponse optique par matrices de transfert. Par la suite, le chapitre 4 discute de la fabrication des capteurs. Le chapitre 5 se concentre sur le montage expérimental utilisé lors des mesures et sur le traitement de données, soit un filtrage fréquentiel du bruit. Le chapitre 6 présente les résultats principaux, soient ceux répondant aux deux objectifs de ce travail. Des mesures avec la même analyte et le même polymère ont permis de comparer les différents designs de capteur et déterminer les plus performants. Ensuite, la sélectivité du capteur est démontrée avec trois polymères, le PDMS, le SU8 et le 2,6-diaminotoluène, et avec quatre analytes, le toluène, le 1-butanol, l'acide valérique (ou acide pentanoïque) et le limonène (ou dipentène). Finalement, le chapitre 7 présente d'autres résultats supportant la validité de ceux du chapitre 6, pousse l'analyse en plus de discuter de phénomènes rencontrés lors des mesures. L'effet de la température et de l'humidité y est présenté. La reproductibilité des mesures est démontrée, suivi d'une analyse de l'erreur. Puis, la quantité minimale détectable de chaque analyte avec ces polymères est estimée. Une analyse du temps de réponse est ensuite présentée. Par la suite, la stabilité du polymère sur plusieurs mois est analysée pour terminer avec un effet non voulu du montage.

CHAPITRE 2 THÉORIE

Pour bien comprendre le fonctionnement du senseur développé, il faut commencer par les miroirs de Bragg. La théorie sur les miroirs de Bragg indique que pour avoir une réflexion centrée sur une certaine longueur d'onde (λ), il faut que le chemin optique dans chaque couche du miroir soit un multiple de $\lambda/4$. Plus le multiple est petit, plus le pic de réflexion est large. Pour ce senseur, la longueur d'onde voulue est dans la bande des longueurs d'onde de télécommunication (1500-1600 nm), puisque l'équipement y ait meilleur marché et que le silicium est transparent à ces longueurs d'onde. Les senseurs du travail de l'étudiant précédent avait des couches d'air de 4,105 μm et des murs de silicium de 0,595 μm . Ces valeurs permettent d'obtenir un équilibre entre la largeur du pic de réflexion, qui doit être assez large pour englober des dizaines de nanomètres, et la reproductibilité lors de la fabrication, qui est limitée lorsque les couches sont trop petites. L'autre paramètre important à chercher est le nombre de couches d'air et de silicium. Théoriquement, avoir plus de couches permet d'avoir une meilleure réflectivité. Toutefois, en pratique, avoir beaucoup de couches n'est pas toujours un avantage et ce dû à la divergence de la lumière et à la rugosité des surfaces, comme il est expliqué plus loin.

Ensuite, pour optimiser le design du senseur, les paramètres importants des cavités Fabry-Pérot doivent être expliqués. Le premier est l'intervalle spectral libre ou *Free Spectral Range* (FSR). Le FSR est la distance en nanomètres entre deux pics d'interférence adjacents. Ce paramètre dépend du chemin optique de la cavité Fabry-Pérot et n'est pas critique dans le design des senseurs de gaz, car seul un pic est nécessaire. Un autre paramètre est la largeur à mi-hauteur des pics ou *Full Width Half Max* (FWHM). Plus la FWHM est petit, meilleur est la cavité car il est alors plus facile de détecter des petits décalages en longueur d'onde. Le paramètre passe-partout qui permet de relier les deux précédents est la finesse. La finesse est défini par le rapport du FSR sur la FWHM et permet de comparer la qualité de cavités. Dans une cavité idéale et pour un coefficient de réflexion R supérieur à 50%, la finesse peut être calculée à l'aide de l'équation 2.1.

$$\mathfrak{F} = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R} \quad (2.1)$$

Donc plus la réflexion des miroirs est haute, plus la finesse est grande et meilleure est la cavité. Un dernier paramètre est le facteur de qualité Q (équation 2.2), défini par le rapport de la fréquence de résonance ν sur la FWHM. Celui-ci est aussi proportionnel à l'inverse du

pourcentage d'énergie perdu par cycle. Dans le cas de résonateurs, cela signifie que plus Q est élevé, plus la lumière est confinée. Le temps de résidence des photons dans la cavité est donc plus long, ce qui signifie que ceux-ci font plus d'allers-retours avant de sortir.

$$Q = \frac{\nu}{\text{FWHM}} \quad (2.2)$$

Comme mentionné précédemment, avoir plus de couches permet théoriquement d'avoir une meilleure réflectivité et une meilleure finesse. Toutefois, il faut tenir compte d'autres effets qui ne sont pas considérés dans la théorie. Le premier est la divergence de la lumière. La lumière sortant de la fibre diverge et continue de diverger dans la cavité. Plus la réflexion des miroirs est bonne, plus le facteur de qualité est élevé. Cela implique que les photons parcourent plus de distance dans la cavité, donc que la divergence a un plus grand effet. Il y a alors moins de puissance qui est capté par la fibre à la sortie. Donc, une cavité à trop haut facteur de qualité n'est pas nécessairement optimale. Le deuxième est la rugosité des interfaces silicium air dans les miroirs. La diffusion causée par la rugosité des interfaces réduit la réflexion des interfaces et du même coup la finesse. Cette réduction de finesse est particulièrement marquée pour les miroirs avec beaucoup de couches. Des miroirs composés de trois couches de silicium et de deux couches d'air présentent un équilibre. Avoir moins de mur réduit grandement la finesse des pics alors qu'en avoir plus réduit grandement la puissance mesurée sans toutefois augmenter la finesse significativement et ce dû à la rugosité des surfaces.

Le dernier paramètre qui est considéré est la longueur de la cavité. Une cavité plus longue va augmenter les pertes par divergences, alors qu'une cavité plus courte sera moins précise. Ceci s'explique par le fait que la taille des miroirs n'est pas négligeable et que la cavité optique est donc partiellement dans les miroirs. Toutefois, ce qu'on veut détecter est dans la cavité physique et avoir une partie de la cavité optique dans les miroirs nuit à la détection de changement de chemin optique. Un chemin optique d'environ $40 \mu\text{m}$ est idéal pour maximiser la détection tout en limitant les pertes.

La théorie générale sur les cavités Fabry-Pérot étant expliquée, l'étape suivante est la théorie à la base du senseur et du projet. Celle-ci a été développée précédemment par St-Gelais et al. (2013). La première relation importante est la quantité d'analyte absorbée par le polymère Φ_a . En utilisant la loi des gaz parfaits et le coefficient de partition du polymère pour l'analyte K_{p-a} , la théorie prédit que cette quantité est directement proportionnelle à la concentration volume/volume de l'analyte dans l'air proche du polymère C_{air} (équation 2.3). D'autres constantes entrent en jeu, soient la pression P , le volume molaire de l'analyte en phase liquide V_m , la constante des gaz parfait R et la température T .

$$\Phi_a = K_{p-a} \frac{PV_m}{RT} C_{air} \quad (2.3)$$

Lors de l'absorption de l'analyte par le polymère, il y a trois mécanismes qui peuvent changer le chemin optique de la lumière donc la longueur d'onde des pics de résonance. Le premier est l'expansion ΔL de la cavité causée par le polymère. Le second est le changement d'indice de réfraction Δn_{mix} dû à la différence dans celui du polymère n_p et de l'analyte n_a . Le dernier mécanisme provient de la contrainte supplémentaire dans le polymère causée par l'opposition des miroirs à son expansion, ce qui change son indice de réfraction de Δn_σ . L'équation 2.4 montre le changement de longueur d'onde des pics de résonance $\Delta \lambda_{res}$ dû à ces trois mécanismes.

$$\frac{\Delta \lambda_{res}}{\lambda_{res}} = \alpha \frac{\Delta L}{L} + \beta \frac{\Delta n_{mix} + \Delta n_\sigma}{n} \quad (2.4)$$

Les paramètres α et β sont spécifiques au design et valent, selon le résultat de simulations, 0,75 et 0,93 dans le cas du capteur de première génération (St-Gelais et al. (2013)). Le premier compense pour le fait que seul le premier mur de silicium du miroir bouge lorsque le polymère prend du volume. Le deuxième est quant à lui pour considérer que la résonance n'est pas située entièrement dans la cavité microfluidique, mais aussi partiellement dans les miroirs puisque ces derniers n'ont pas une épaisseur négligeable par rapport à la cavité.

Ensuite, un capteur de design différent a permis de déterminer que la contrainte sur le polymère par la résistance des miroirs à l'expansion est négligeable. Ce capteur avait des murs de miroir peu large, ce qui limitait l'expansion du polymère. Une mesure avec une analyte a donné un décalage causé seulement par la différence d'indice de réfraction Δn_{mix} . Ensuite, en considérant aussi que l'expansion est seulement dans l'axe optique, on peut définir l'expansion en fonction de la concentration d'analyte absorbée $\Delta \Phi_a$ à l'aide du coefficient de poisson du polymère ν (équation 2.5). L'équation représentait assez bien les résultats expérimentaux, ce qui indique que l'expansion est très principalement dans l'axe optique, comme approximé. Il se pourrait aussi qu'une partie de l'expansion provient de contrainte provenant de plus loin dans les canaux microfluidiques, là où l'expansion est impossible sauf hors du plan.

$$\left. \frac{\Delta L}{L} \right|_{simplifié} = \frac{\Delta \Phi_a}{3} \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \quad (2.5)$$

Finalement, le changement d'indice de réfraction a été évalué par la relation de Gladstone-Dale, qui fonctionne bien dans ce cas à cause de la faible différence entre les indices de réfraction (0 à 0,15). À l'aide de ces approximations, on obtient la relation simplifiée suivante.

$$\left. \frac{\Delta\lambda_{res}}{\lambda_{res}} \right|_{simplifié} \approx \alpha \frac{\Delta\Phi_a}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} + \beta \frac{n_a - n_p}{n_p} \quad (2.6)$$

En considérant un coefficient de poisson d'environ 0,5, on obtient que le décalage des pics est majoritairement dû à l'expansion du polymère, ce mécanisme étant 10 fois plus important. Cette conclusion du modèle est prouvée avec des mesures sur le senseur à miroir peu large. Le décalage des pics est environ 10 fois plus faible que dans le senseur équivalent à miroir large, qui peuvent se déformer (St-Gelais et al. (2013)).

Finalement, en considérant que l'effet de l'expansion est beaucoup plus important, le décalage $\Delta\lambda_{res}$ est proportionnel à la quantité d'analyte absorbée $\Delta\Phi_a$ (équation 2.6) qui elle même est proportionnelle à la concentration d'analyte dans l'air proche du senseur C_{air} (équation 2.3). Le décalage devrait donc évoluer linéairement avec la concentration de l'analyte proche du senseur et c'est ce qui était observé par St-Gelais et al. (2013).

CHAPITRE 3 CONCEPTION

Ce chapitre présente les étapes menant à la création des nouveaux designs qui se voulaient plus sensibles à l'expansion du polymère. Un premier tri des nouvelles idées de senseurs a été effectué à l'aide de simulations et de modélisation. Pour ce faire, le logiciel CoventorWare® a été utilisé pour effectuer une modélisation par éléments finis du senseur et de l'expansion du polymère. La déformation dans l'axe optique ainsi obtenue était reportée dans un programme sur le logiciel Matlab®. Un logiciel sur ce programme permettait de simuler le spectre optique avant et après la déformation avec la théorie des matrices de transfert. Un décalage des pics de résonance était ainsi obtenu. Pour pouvoir comparer avec le senseur de première génération, celui-ci a aussi été modélisé. Tout senseur n'ayant pas des résultats au moins comparables n'a pas été fabriqué. Cette section se sépare en quatre parties, soit la théorie nécessaire pour faire les simulations, la présentation des senseurs simulés, la méthodologie des évaluations et finalement les résultats et conclusions.

3.1 Théorie

Pour pouvoir évaluer les différents senseurs potentiels, un décalage de pic de résonance doit être obtenu. La transmission sur un spectre large est nécessaire et cette section se concentre sur la théorie nécessaire pour simuler un tel spectre. Un article précédent celui présentant le senseur de gaz original présente plusieurs informations pertinentes par rapport au senseur, en plus de fournir la théorie nécessaire à ces simulations (St-Gelais et al. (2012)). Le développement mathématique présenté dans cet article a été proposé dans un autre article (Lipson and Yeatman (2006)), mais une modification y est apportée pour corriger une erreur d'intégration.

Dans le cas des senseurs présentés dans ce mémoire, la lumière est injectée et captée par des fibres Corning® SMF-28TM, donc le faisceau peut être considéré gaussien avec un étranglement (*waist* ω_0) d'environ 5 micromètres directement à la sortie de la fibre car la distance de travail (*working distance* W_D) est nulle. L'analyse se fait donc avec un faisceau gaussien qui se propage selon l'axe z . L'expression de son champ électrique, si on ignore la constante d'amplitude, est présentée à l'équation 3.1, où k est le nombre d'onde, $q(z)$ est le paramètre complexe du faisceau et λ est la longueur d'onde dans le médium.

$$E(k, x, y, z) = \frac{q_0}{\omega_0 q(z)} \exp \left(-ik \frac{x^2 + y^2}{2q(z)} - ikz \right) \quad (3.1)$$

La définition du paramètre complexe du faisceau est la suivante.

$$q(z) = z + i \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda} \quad (3.2)$$

Bien qu'un faisceau gaussien soit un type de faisceau bien connu, il est préférable de passer par une décomposition du faisceau gaussien en une distribution d'ondes planes de nombre d'onde transverse k_x et k_y pour déterminer sa transmission à travers un système multicouche. Utiliser la transmission d'ondes planes facilite l'analyse. Pour décomposer le faisceau, il faut utiliser une transformée de Fourier :

$$\hat{E}(k, k_x, k_y, z) = \iint E(k, x, y, z) e^{-i(k_x x + k_y y)} dx dy = -\frac{q_0}{\omega_0} \frac{2\pi i}{k} \exp \left(-i \frac{q(z)(k_x^2 + k_y^2)}{k} - i k z \right). \quad (3.3)$$

Cette équation peut être simplifiée en se rappelant que le faisceau est gaussien et que le système présente des interfaces dans le plan xy . Ces conditions permettent de conclure que le système a une symétrie circulaire autour de l'axe z . Les nombres d'ondes transverses peuvent être combinés avec $k_t^2 = k_x^2 + k_y^2$.

Avec l'onde ainsi définie, il faut par la suite la faire traverser les interfaces. Le formalisme des matrices de transfert est utilisé. Celui utilisé ici a été développé par Macleod (2001). Une couche ou une interface est définie par une matrice 2×2 M_{2x2} . L'onde est quant à elle définie par une matrice 2×1 qui représente le champ électrique et le champ magnétique à la sortie, respectivement E_{out} et H_{out} . Le produit scalaire donne les deux champs à l'entrée E_{in} et H_{in} . Pour le développement, il est plus simple de normaliser la matrice de sortie en divisant par le champ électrique sortant, comme dans l'équation 3.4.

$$\begin{bmatrix} E_{in}/E_{out} \\ H_{in}/E_{out} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = M_{2x2} \begin{bmatrix} E_{out}/E_{out} \\ H_{out}/E_{out} \end{bmatrix} = M_{2x2} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_{out} \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

Dans cette équation, le terme η_{out} est l'admittance de la dernière couche avant la sortie, alors que B et C sont simplement pour alléger la notation. La matrice 2×2 d'une couche est assez simple et nécessite l'épaisseur de la couche d , son indice de réfraction N , l'angle de propagation θ et la longueur d'onde du faisceau dans le vide λ_0 . Dans le senseur de gaz, l'angle de propagation peut être approximé nul, car les fibres sont dans des rainures qui forcent le parallélisme entre le bout des deux fibres et les miroirs (figure ??). S'il y a plus d'une couche, comme dans le cas des miroirs de Bragg et de la cavité, chacune des u couches est donc

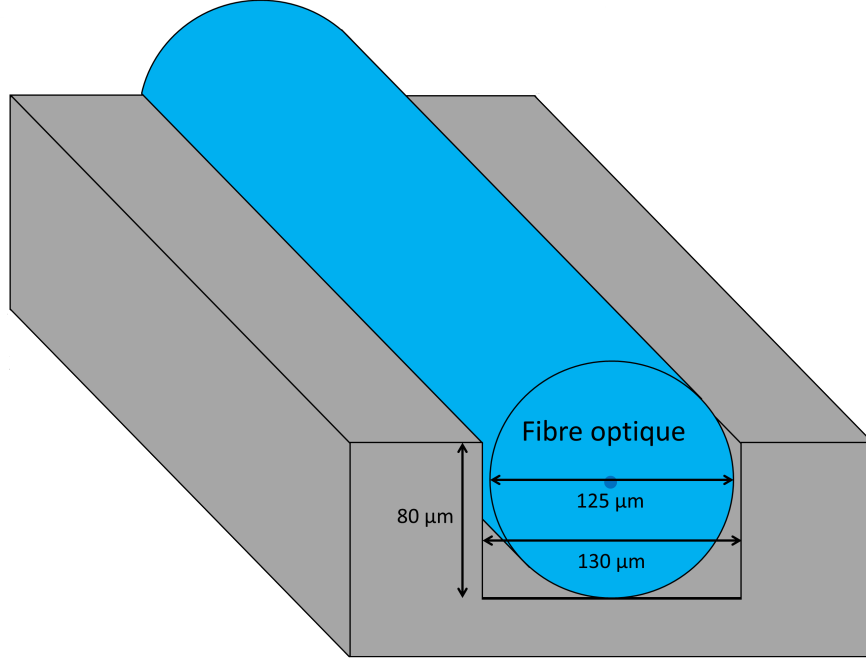


Figure 3.1 Schéma d'une fibre optique dans une rainure d'alignement

définie par une matrice. Une multiplication des matrices permet d'obtenir l'effet du système sur l'onde, avec les matrices en ordre de la couche de sortie de la lumière à droite à celle d'incidence à gauche. L'équation 3.5 représente le système au complet, où $\delta_r = 2\pi N_r d_r / \lambda$ et r est l'indice de la couche.

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \left\{ \prod_{r=1}^u \begin{bmatrix} \cos \delta_r & (i \sin \delta_r) / N_r \\ i N_r \sin \delta_r & \cos \delta_r \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_{out} \end{bmatrix} \quad (3.5)$$

L'étape suivante est de calculer les coefficients de transmission t et de réflexion r à partir des valeurs de B et C . Pour ce faire, il faut utiliser les vecteurs de champ électrique incident \vec{E}_i , réfléchi \vec{E}_r et transmis \vec{E}_t et les mêmes pour le champ magnétique (\vec{H}_i , \vec{H}_r , \vec{H}_t). En considérant la continuité aux interfaces et que c'est le champ électrique qui ne change pas à la réflexion, on obtient :

$$\vec{E}_i + \vec{E}_r = \vec{E}_t \quad (3.6)$$

et

$$\vec{H}_i - \vec{H}_r = \vec{H}_t. \quad (3.7)$$

En utilisant la définition de l'admittance optique ($\eta = H/E$) pour les deux matériaux,

l'équation 3.7 est transformée de manière à pouvoir évaluer les rapports entre les champs électriques :

$$\eta_0 \vec{E}_i - \eta_0 \vec{E}_r = \eta_1 \vec{E}_t = \eta_1 (\vec{E}_i + \vec{E}_r). \quad (3.8)$$

L'équation du coefficient de réflexion peut ainsi être établie :

$$r = \frac{\vec{E}_r}{\vec{E}_i} = \frac{\eta_0 - \eta_1}{\eta_0 + \eta_1}. \quad (3.9)$$

Remplacer \vec{E}_r plutôt que \vec{E}_t dans l'équation 3.8 permet d'obtenir l'équation du coefficient de transmission :

$$t = \frac{\vec{E}_t}{\vec{E}_i} = \frac{2\eta_0}{\eta_0 + \eta_1}. \quad (3.10)$$

De nouveau grâce à la définition de l'admittance, il est possible de remplacer η_1 dans les équations par B et C . De plus, l'admittance peut être remplacée par l'indice de réfraction, car dans les fréquences optiques, $\eta = nY$, où Y est l'admittance du vide.

$$r = \frac{n_0 B - C}{n_0 B + C} \quad (3.11)$$

$$t = \frac{2n_0}{n_0 B + C} \quad (3.12)$$

Dans notre cas, le milieu d'entrée et de sortie sont l'air entre la fibre et le premier mur des miroirs. L'indice de réfraction n_0 est donc l'unité. Ensuite, en utilisant la distribution de l'onde gaussienne en ondes planes (équation 3.3) et les coefficients de réflexion et transmission, l'onde à la sortie du système \hat{E}_{out} est évaluée :

$$\hat{E}_{out}(\frac{2\pi}{\lambda}, k_t, 0) = \hat{E}_{fiberIn}(\frac{2\pi}{\lambda}, k_t, 0) \cdot t(\lambda, k_t). \quad (3.13)$$

L'évaluation du recouvrement entre ce champ et celui du mode fondamental de la fibre optique $\hat{E}_{fiberOut}$ est l'étape suivante. Puisque le champ est dans l'espace des k_t , une simple multiplication des champs permet d'avoir le recouvrement.

$$E_{final}(\frac{2\pi}{\lambda}, k_t, 0) = 2\pi \int_0^k \hat{E}_{out} \hat{E}_{fiberOut}^* k_t dk_t \quad (3.14)$$

Il ne reste alors qu'à calculer le spectre de la transmission T .

$$T(\lambda) = \frac{E_{final} E_{final}^*}{E_{fiberIn} E_{fiberIn}^*} \quad (3.15)$$

À l'aide des spectres obtenus de l'équation 3.15, les senseurs potentiels ont pu être comparés en prenant un spectre au repos et un spectre avec de l'expansion du polymère.

3.2 Senseurs potentiels

Cette section se concentre sur les senseurs potentiels qui ont été comparés. La première considération était d'augmenter le paramètre α du modèle simplifié. Celui-ci vaut 0,75 dans le design des dispositifs de première génération pour considérer que seul un mur du miroir bouge. Un senseur où les miroirs sont libres de se déplacer entièrement est le premier type de senseur potentiel qui a été considéré. La figure 3.2 montre une des variantes de ce type.

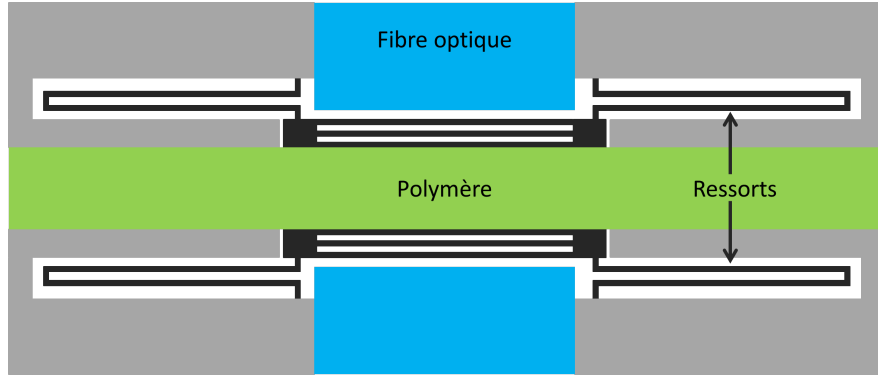


Figure 3.2 Schéma du senseur à miroirs libres, vu de haut. Le gris et le noir sont tous les deux du silicium, mais la partie noire est libre de bouger. On observe sur l'image les ressorts qui permettent le déplacement du miroir entier.

Pour permettre le déplacement, les miroirs sont libres, c'est-à-dire qu'ils ne sont pas rattachés au substrat, en dessous. Bien sûr, il faut tout de même qu'ils soient rattachés au reste de la structure. Il faut donc utiliser des ressorts qui doivent opposer le minimum de force au déplacement. Dans l'ordre de grandeur du micromètre, un ressort est simplement une poutre suspendue puisqu'elle est flexible due aux différents rapports de forces à cette taille par rapport à la nôtre. Dans ce cas, un ressort microfabriqué en silicium de ce type a une constante de ressort suivant l'équation :

$$k \propto \frac{EI}{L^3} = \frac{Ehb^3}{12L^3} \quad (3.16)$$

où E est le module de Young du silicium monocristallin, I l'inertie à la rotation d'un prisme rectangulaire et h , b et L sont respectivement la hauteur, la largeur et la longueur de la poutre (Gere and Timishenko (1993)). Pour que la force opposée au déplacement soit la plus petite possible, il faut minimiser cette constante. La hauteur et la largeur doivent donc être minimisées et la longueur maximisée. Plusieurs variantes ont été testées et le type de ressorts sur la figure 3.2 a été choisi car il est plus compact en plus d'être éloigné de la cavité microfluidique.

À la suite de lectures (Surdo and Barillaro (2015)), un senseur avec du polymère entre les murs des miroirs a été proposé. Bien que la référence ne mesure qu'un changement d'indice de réfraction et non une expansion, l'idée a été testée. Comme dans l'article, plusieurs variantes ont été testées. La première est un simple miroir de Bragg rempli de polymère (figure 3.3). Un avantage potentiel de ce senseur est qu'il n'y a que le spectre du miroir de Bragg, ce qui veut dire que le spectre est simple.

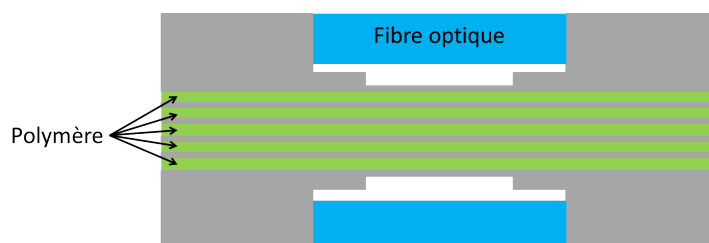


Figure 3.3 Schéma du senseur à miroir de Bragg

L'autre senseur potentiel de l'article a la même cavité Fabry-Pérot que la première génération de senseur mais avec du polymère dans les miroirs. L'idée de ce senseur est de mesurer le décalage dû à la cavité en plus de celui dû aux miroirs. La figure 3.4 montre le modèle de ce senseur.

La dernière variante de senseur est un senseur en réflexion (figure 3.5). En plus de tous les différents nouveaux designs, le senseur de première génération a été modélisé. Le but était de pouvoir comparer les résultats à ceux d'un senseur existant déjà.

À travers les modélisations CoventorWare®, cinq paramètres ont été souvent modifiés avec les deux derniers seulement sur les senseurs à miroirs fixes puisque leur avantage ne s'applique pas à celui à miroirs libres. Les trois premiers sont l'épaisseur des murs de silicium, l'espace entre les murs et la taille de la cavité. Le quatrième est la largeur des miroirs, comme on peut le voir sur la figure 3.3, qui a été modifiée de manière à concentrer l'expansion du polymère dans l'axe optique. Le dernier paramètre modifié est un nouveau type pour les murs de miroir (figure 3.4). Ce type, appelé «à épaisseur variable», a pour but de réduire l'épaisseur des murs

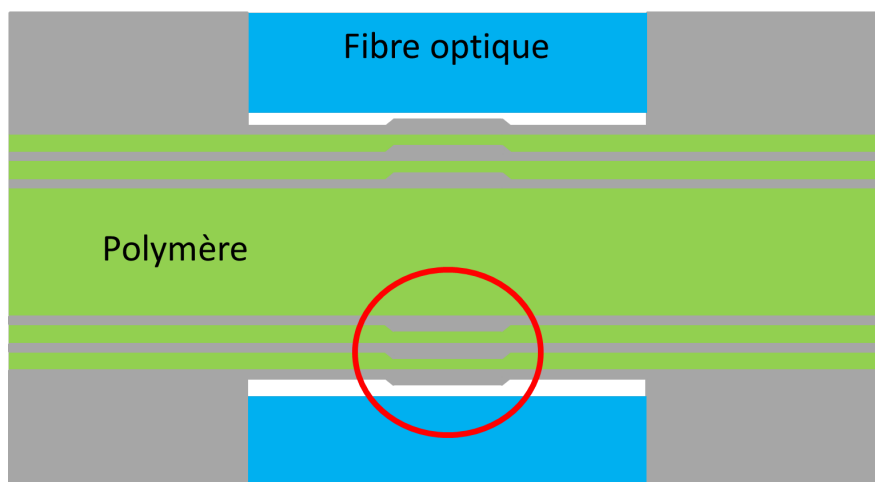


Figure 3.4 Schéma du senseur avec polymère dans la cavité et dans les miroirs. Entouré de rouge, on observe un nouveau type de mur de miroir décrit plus loin.

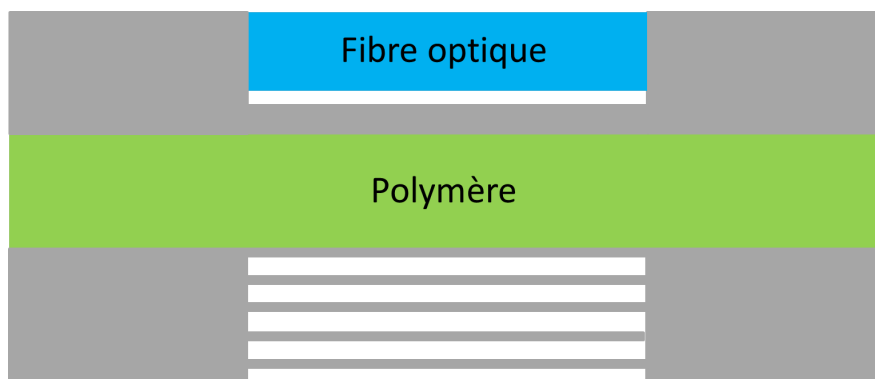


Figure 3.5 Schéma du senseur en réflexion.

hors de l'axe optique de manière à être plus flexible. Ce sont donc cinq variantes de senseurs et cinq paramètres qui ont été testés lors des simulations.

3.3 Méthodologie

Comme mentionné précédemment, les simulations ont été faites sur deux logiciels, soit CoventorWare® pour modéliser l'expansion du polymère et Matlab® pour simuler les spectres optiques des cavités. Le logiciel CoventorWare® permet de modéliser des *Micro ElectroMechanical Systems* (MEMS) par éléments finis. La manière de créer un modèle dans ce logiciel est de faire un masque et un procédé qui s'apparente à celui de la microfabrication réelle. Il faut ensuite faire un maillage et définir les paramètres de simulations, comme l'expansion du polymère. Toutefois, l'expansion due à l'absorption d'analyte ne peut pas être simulée directement par

le logiciel. L'expansion thermique du polymère a donc été utilisée pour la modéliser. Finalement, en relevant le déplacement des murs du miroir au milieu de l'axe optique est, le ΔL_{Cov} de la cavité est obtenu. L'étape qui suit est d'utiliser ce résultat dans le programme Matlab® qui simule la réponse optique avec la théorie des matrices de transfert de la section 3.1. Deux spectres sont simulés, un sans et un avec l'expansion et le changement d'indice de réfraction. Un décalage de pic pour une expansion donnée est donc obtenu et celui-ci peut être comparé avec le décalage pour un autre senseur pour la même expansion.

Des expansions thermiques de 0,05% et 0,35% ont été modélisées. À partir des déformations dans l'axe optique obtenues sur le modèle du senseur original, une concentration de m-xylène a été estimée. Pour ce faire, la sensibilité de 0,023nm/ppm du senseur de première génération (St-Gelais et al. (2013)) ainsi que l'équation 2.4 ont été utilisées. Dans cet article, la comparaison entre l'expansion prédite par le modèle CoventorWare® par rapport à celle réelle permet d'établir que celle CoventorWare® est surévaluée de 1,77. C'est donc la valeur d'expansion divisée par ce rapport qui est utilisé dans le programme de simulation des spectres. Ensuite, puisque la concentration d'analyte est encore inconnue, le décalage dû au changement d'indice de réfraction ne peut pas être connu. Du même article, il peut être approximé à un dixième du décalage dû à l'expansion. Le décalage obtenu a donc été augmenté en conséquence pour compenser. Dans le programme Matlab®, les décalages obtenus sont de 1,5 nm et 9,5 nm, ce qui indique dans le cas du m-xylène une concentration de 69 et 413 ppm respectivement. Ces valeurs sont simplement des approximations permettant donner une idée de l'ordre de grandeur.

Autre que l'expansion, un paramètre qui a été modifié selon les simulations est le type de contact entre le polymère et les murs de silicium. Les valeurs utilisées plus haut sont pour un contact parfait qui ne permet pas de glissement, mais trois autres contacts ont été simulés, soient un contact sans friction, un avec un coefficient de friction de 0,25 et un dernier avec un coefficient de friction de 0,75. Ces valeurs ont été choisies arbitrairement. Seules les valeurs avec contact à friction infinie sont présentées pour alléger le texte, les autres résultats étant comparables.

3.4 Résultats

Un profil de déformation classique de la modélisation est présenté à la figure 3.6. Le maximum de déformation est à environ 40 micromètres de profondeur, soit hors de l'axe optique qui est à environ 20 micromètres de profondeur. Ce profil semble prédire que réduire la profondeur de la cavité centrale et des murs aiderait à avoir un maximum de déformation dans l'axe optique. Toutefois, ni le canal ni les miroirs ne sont gravés seuls, comme présenté au chapitre

4 et il aurait été difficile de changer la profondeur de seulement ceux-ci sans compliquer grandement la fabrication.

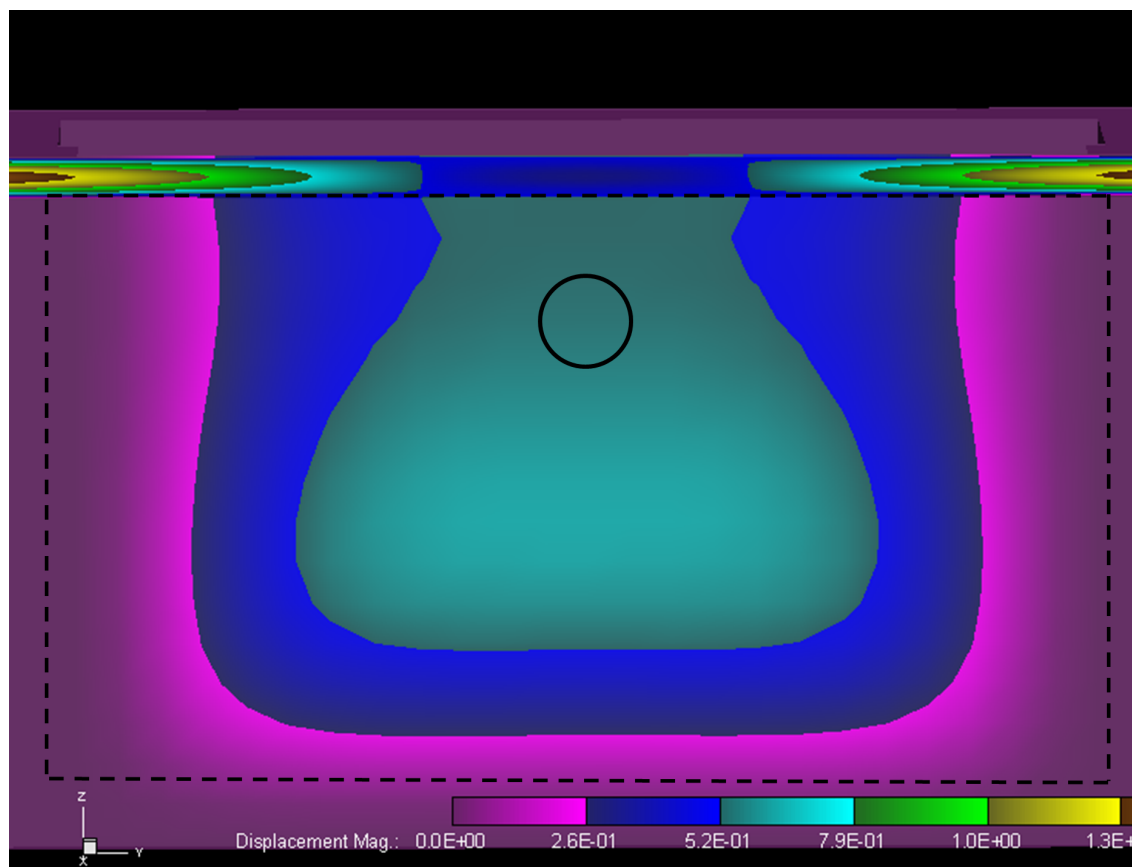


Figure 3.6 Profil vu de face de la déformation du premier mur de miroir d'un senseur de type original pour une expansion de 0,05%. Les valeurs sont en micromètres. Le profil d'expansion du polymère sur le dessus est aussi observable. Le miroir est délimité par les pointillés et la partie affectant la réponse optique est dans le cercle.

Un spectre simulé de senseur de première génération est présenté à la figure 3.7. Le caractère idéal des simulations permet d'observer le spectre recherché. La divergence et la rugosité de surface y sont considérés, mais pas le 5 micromètres de désalignement possible entre les fibres ni les cavités parasites. Les cavités parasites sont toutes les cavités non-voulues et non-considérées dans les simulations, soient celles dues aux fibres optiques. Des cavités de résonance entre l'interface de verre du bout de la fibre et les miroirs ou l'autre fibre sont présentes dans les tests réels, mais à plus basse finesse. Ces cavités n'ont pas la même dépendance avec l'expansion du polymère et peuvent être problématiques. Toutefois, une cavité FP avec une bonne finesse ne subira que peu les effets des cavités parasites, surtout si les fibres sont proches des miroirs. Puisque la position des fibres optiques n'est pas connue

et change selon l'alignement lors des tests, ces cavités ne peuvent pas être simulées.

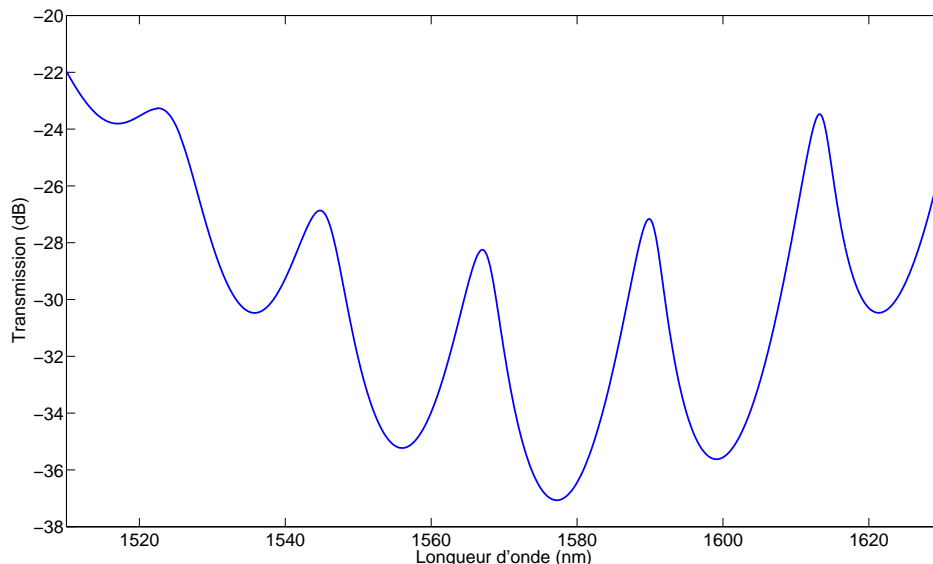


Figure 3.7 Spectre simulé de la transmission d'une cavité FP de type original

Avec pour but d'optimiser la réponse optique, les premiers paramètres qui ont été modifiés sont les trois épaisseurs, soient l'épaisseur des murs de silicium et des couches d'air et la longueur de la cavité. Seuls les résultats de cette optimisation sont présentés dans les quatre sous-sections suivantes. Les résultats pour les deux autres paramètres sont présentés par la suite. À titre de comparaison pour les prochaines sous-sections, les simulations sur le senseur de première génération donnent un décalage de 1,5 et 9,5 nm pour des expansions de 0,05% et 0,35% respectivement.

3.4.1 Senseur à miroirs libres

Le meilleur résultat avec le senseur à miroirs libres était un décalage de 1,5 et 10,0 nm pour les expansions de 0,05% et 0,35% respectivement. La sensibilité semblait donc meilleure à haute concentration, mais le résultat était assez semblable. Selon la théorie, une augmentation de sensibilité d'un tiers était attendue en considérant le paramètre α . Toutefois, il faut considérer que seule l'expansion de polymère dans l'axe optique crée un décalage. L'explication proposée est que dans le canal et hors de l'axe optique, où les côtés sont immuables, l'expansion ne peut qu'être vers le haut. Le reste des contraintes est repoussé plus loin dans le canal, soit dans l'axe optique. Pour cette raison, une certaine accumulation de pression se produit dans le canal et peut seulement être libérée sur les miroirs. Pour le senseur original, l'expansion

est concentrée dans l'axe optique, soit là où le mur offre le moins de résistance (figure 3.8). Dans le cas du capteur à miroirs libres, cette expansion est répartie partout sur le miroir (figure 3.9), ce qui diminue l'expansion dans l'axe optique si on la compare.

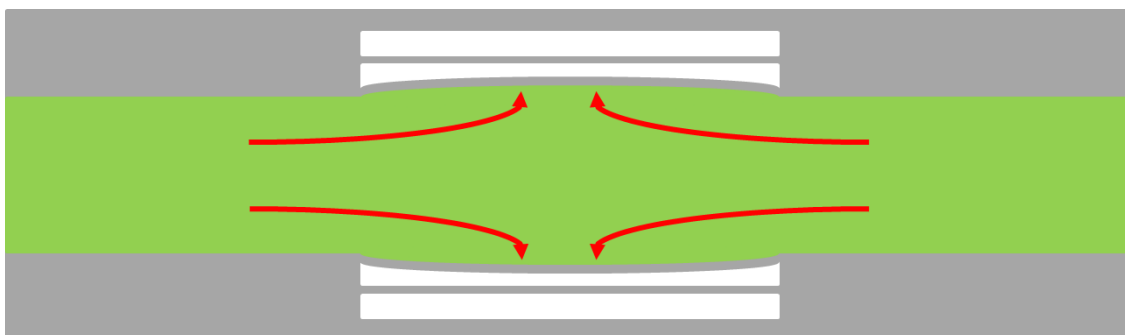


Figure 3.8 Schéma de l'expansion du polymère dans le capteur original. La pression qui est redirigée vers l'axe optique est illustrée par les flèches rouges.

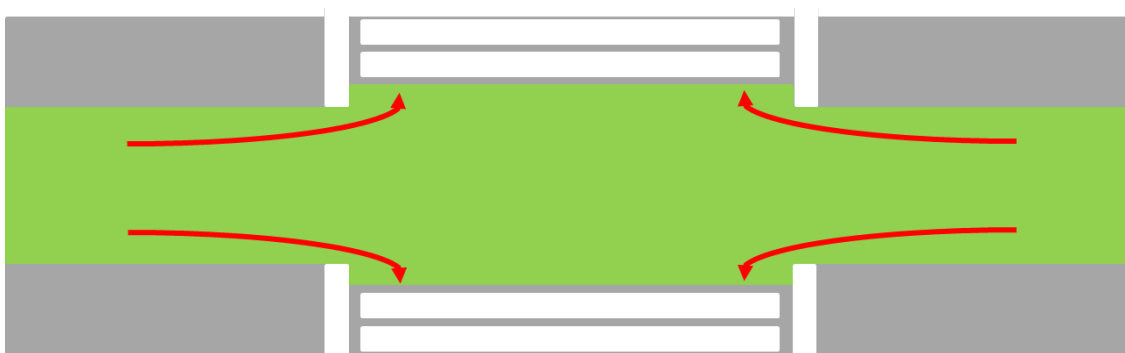


Figure 3.9 Schéma de l'expansion du polymère dans le capteur à miroirs libres. La pression qui est redirigée vers les miroirs est illustrée par les flèches rouges.

La largeur des miroirs aurait pu être réduite, mais les ressorts auraient alors été dans la rainure pour les fibres. Celles-ci auraient donc été loin des miroirs ce qui aurait été problématique à cause des cavités parasites, présentes lors des tests et non simulées. Ces cavités de résonance parasite entre les miroirs et les fibres auraient été d'une taille semblable à la cavité et aurait été difficile à différencier, ce qui aurait compliqué les mesures et l'analyse.

À la lumière de ces résultats, ce type de capteur n'a pas été fabriqué. Ce capteur aurait nécessité un processus de fabrication assez différent puisqu'il aurait fallu libérer les structures des miroirs. De plus, il restait un problème important, soit empêcher l'infiltration du polymère sous le miroir ou sur ses côtés. Avec seulement une faible amélioration de la sensibilité prédite, ce type de capteur n'a pas été jugé assez performant pour tenter de surmonter les difficultés potentielles.

3.4.2 Capteur à miroir unique

Pour ce type de capteur, le meilleur résultat après l'optimisation des trois paramètres est de 1,1 et 8,0 nm. Malgré les résultats légèrement plus faibles, ce capteur valait la peine d'être essayé puisqu'il n'engendrait aucun changement du procédé de fabrication et qu'il est simple. De plus, ces résultats proviennent de simulations et il fallait donc les prendre avec un grain de sel. Le résultat potentiel ayant été estimé comparable, des capteurs à miroir unique ont donc été fabriqués.

3.4.3 Capteur à cavité et miroirs rempli de polymère

Les décalages obtenus ont été de 2,1 et 14,5 nm. Ces résultats étaient encourageant pour ce type de capteur, même si le spectre allait être potentiellement plus dur à analyser dû à l'effet des murs et de la cavité ensemble. Deux maximums de décalages ont été observés, dont un avec des murs de silicium d'épaisseur plus petite que la normale. La fabrication des deux capteurs de différente dimension a été jugée pertinente car ce type semblait particulièrement prometteur mais en étant plus fragile dû aux murs qui sont moins bien ancrés.

3.4.4 Capteur en réflexion

Le capteur en réflexion a donné des décalages de 2,4 et 13,9 nm, ce qui présente le même genre d'amélioration que le capteur précédent. Un montage de caractérisation légèrement différent a dû être utilisé, mais celui-ci est resté simple et n'a pas été considéré un problème à la fabrication de ce type de capteur.

3.4.5 Largeur des miroirs

Pour pouvoir bien comparer l'effet de la largeur de miroir, les premiers tests ont été effectués sur le capteur de première génération. En réduisant la largeur à 80 micromètres, les résultats sont de 2,0 et 13,2 nm. Il y a donc une amélioration prédite de 25-40%. Ce résultat confirme que la pression de l'expansion hors de l'axe des miroirs peut être concentrée dans l'axe optique. Réduire la largeur sous 80 micromètres n'a pas été fait puisque dans ce cas, le miroir perd son parallélisme dans l'axe optique, ce qui augmente les pertes et pourrait faire perdre la résonance lors de grosses expansions.

3.4.6 Miroir à épaisseur variable

Le dernier paramètre testé, soit le miroir à épaisseur variable, a aussi été testé sur le senseur original et a donné des décalages de 1,6 et 11,4 nm. Bien que ces résultats ne soient qu'une légère amélioration, des senseurs avec ces miroirs ont été fabriqués car ils comportent un autre avantage potentiel. Puisque le miroir est plus épais dans l'axe optique, il a été considéré qu'ils devraient rester plus droit lors de l'expansion et ainsi diminuer les pertes de résonance. De plus, en considérant une largeur de miroir plus petite, ce type de mur de miroir semblait particulièrement utile. Tous les précédents types de senseurs qui ont été fabriqués l'ont aussi été avec une variante à murs à épaisseur variable.

3.4.7 Résumé

Beaucoup de types de senseurs différents ont été testés et un résumé des résultats est présenté au tableau 3.1. Tous les types présentés dans ce tableau ont été fabriqués sauf pour celui à miroirs libres puisque l'amélioration potentielle a été jugée trop faible pour justifier la fabrication plus difficile. Les dimensions des senseurs simulées sont présentées au tableau 3.2. Ces dimensions n'ont pas été directement reportées sur le masque puisqu'il faut considérer les pertes d'épaisseur dues à la fabrication. Certaines valeurs dans le tableau sont non-applicables (NA) puisqu'il n'y a pas de cavité.

Tableau 3.1 Résumé des résultats des simulations

Type de senseur	Décalage à 0,05% d'expansion (nm)	Décalage à 0,35% d'expansion (nm)
Original	1,5	9,5
À miroirs libres	1,5	10,0
À un miroir	1,1	8,0
À cavité et miroir rempli de polymère	2,1	14,5
En réflexion	2,4	13,9
Original à miroirs moins larges	2,0	13,2
Original à miroirs à épaisseur variable	1,6	11,4

Tableau 3.2 Épaisseur des cavités des senseurs simulées

Type de senseur	Murs de silicium des miroirs (μm)	Couches d'air des miroirs (μm)	Cavité FP (μm)
Original	0,6	4,3	36,3
Original Variable	1,2	4,4	36,3
À un miroir	0,7	5,7	NA
À un miroir Variable	1,2	5,2	NA
À cavité et miroir rempli de polymère Petit	0,5	3,35	36,3
À cavité et miroir rempli de polymère Petit Variable	1,0	3,1	36,3
À cavité et miroir rempli de polymère Grand	0,7	5,7	36,3
À cavité et miroir rempli de polymère Grand Variable	1,2	5,2	36,3
En réflexion	0,6	4,5	18,0
En réflexion Variable	1,3	3,9	18,0

CHAPITRE 4 FABRICATION

La fabrication des dispositifs est présentée dans ce chapitre, qui est séparé en trois parties. La première présente le procédé de microfabrication, la deuxième les résultats de cette fabrication et la dernière l'ajout de polymère.

4.1 Procédé de microfabrication

L'étape critique de la microfabrication est la gravure profonde à ions réactifs (DRIE), qui permet d'obtenir des miroirs de Bragg verticaux. Toutefois, cette gravure a un problème, soit la verticalité d'ouvertures de rapports de forme différents. Dans le cas des senseurs de gaz, si la gravure des miroirs est verticale, celle des rainures pour les fibres et du canal microfluidique ne le seraient pas. Ils auraient un profil de plus en plus large avec la profondeur, ce qui serait problématique pour les murs des miroirs qui délimitent les rainures et le canal. Pour contourner le problème, la technique utilisée est la lithographie contour à deux masques, proposé par Mita et al. (2006). Deux gravures sont effectuées, soit la première pour les miroirs et les contours des ouvertures larges et la deuxième pour ces ouvertures larges. Le schéma du procédé de microfabrication est présenté à la figure 4.1. Ce procédé est le même que celui de la première génération de senseur.

La résine qui a été utilisée lors de la première photolithographie est la AZ 900 MIR, étendue à 1500 rotation par minute (RPM). L'épaisseur obtenue était d'environ 3,5 micromètres, ce qui est nécessaire pour la technique DRIE dans ce cas. Les deux photolithographies ont été effectuées sur une MA-6 Karl Suss Aligner. Une machine à réacteur à plasma ICP180-100 d'Oxford Instruments inc. a été utilisée pour les deux gravures au plasma, pour une gravure de 80 micromètres de silicium dans les deux cas. La deuxième gravure, bien qu'isotrope, devait elle aussi être effectuée dans cette machine puisque la légère accélération des particules d'une gravure à ions réactifs (RIE) fait qu'il y a de la gravure physique en plus de celle chimique. Le masque étant seulement 240 nm d'oxyde de silicium pour une gravure de 80 micromètres de silicium, la gravure doit être entièrement chimique pour permettre d'avoir la sélectivité nécessaire. La création du plasma et son accélération sont indépendants dans un réacteur ICP donc l'accélération peut être changée pour être nulle. Plusieurs sources expliquent les différentes techniques utilisées dans le cadre de ce projet, les principales étant la photolithographie contact (Madou (2012a)) et la technique DRIE (Madou (2012b)).

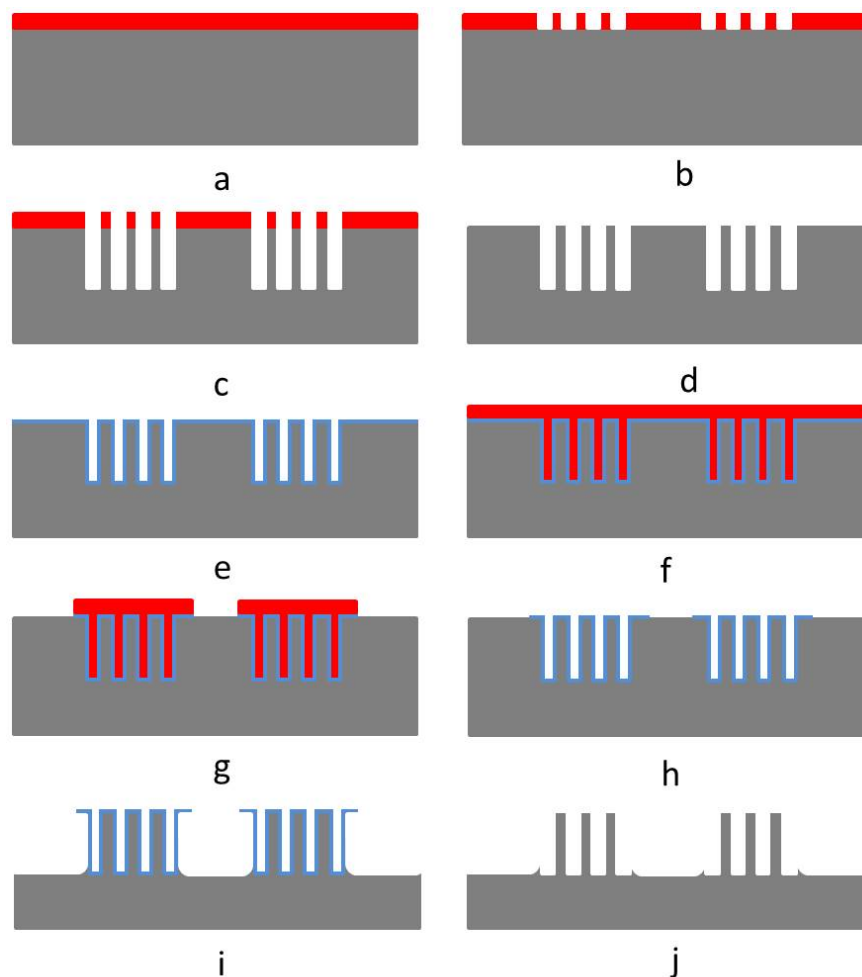


Figure 4.1 Schéma du procédé de microfabrication. (a) La photorésine, en rouge, sur la gaufre de quatre pouces de silicium, en gris, (b) Première photolithographie contact, (c) Gravure des miroirs de Bragg et des contours à l'aide d'un réacteur DRIE, (d) Nettoyage de la résine, (e) Oxydation sèche de 240 nm (SiO_2 en bleu), (f) Nouvelle photorésine, (g) Seconde photolithographie contact et gravure de l'oxyde au HF tamponné, (h) Nettoyage de la résine, (i) Gravure isotropique au plasma de SF_6 , (j) Gravure de l'oxyde restant au HF tamponné

4.2 Résultats de la microfabrication

Comme mentionné précédemment, les dimensions sur le masque sont différentes de celles recherchées car il faut considérer les pertes d'épaisseur des murs dues à la gravure DRIE ainsi qu'à l'oxydation. Ces pertes ont été estimées à l'aide des travaux précédents sur le senseur (St-Gelais et al. (2012)). Le tableau 4.1 liste les différents senseurs présents sur le masque ainsi que les dimensions sur ce masque. Quatorze différents senseurs ont été fabriqués.

La notation utilisée pour les identifier est la suivante. La première lettre identifie le type de senseur, avec M pour ceux à miroir unique, P pour ceux avec du polymère dans les miroirs et dans la cavité, R pour ceux en réflexion et O pour ceux de type original. Ensuite, le premier nombre indique la largeur des miroirs, qui est de 80, 100 ou 130 micromètres. Après le premier nombre, il y a parfois un G qui identifie les senseurs avec des murs à épaisseur variable. Dans ce cas, les dimensions en parenthèse dans le tableau sont celles hors de l'axe optique. Le dernier nombre indique quant à lui l'épaisseur sur le masque de fabrication des couches d'air dans les miroirs de Bragg pour différencier deux types lorsqu'approprié.

Tableau 4.1 Épaisseur des cavités des senseurs sur le masque

Type de senseur	Murs de silicium des miroirs (μm)	Couches d'air des miroirs (μm)	Cavité FP (μm)
O 80	1,9	3,0	35,0
O 100	1,9	3,0	35,0
O 130	1,9	3,1	35,0
O 80 G	2,5 (1,9)	3,1 (3,7)	35,0
O 100 G	2,5 (1,9)	3,1 (3,7)	35,0
O 130 G	2,5 (1,9)	3,1 (3,7)	35,0
M 130	2,1	4,3	NA
M 130 G	2,6 (1,9)	3,8 (4,5)	NA
P 130 4,3	2,1	4,3	35,0
P 130 G3,8	2,6 (1,9)	3,8 (4,5)	35,0
P 130 2,2	1,7	2,2	35,0
P 130 G1,9	2,2 (1,6)	1,9 (2,5)	35,0
R 130	1,9	3,2	17,0
R 130 G	2,6 (1,8)	2,6 (3,4)	17,0

Le tableau 4.2 présente ces dimensions, cette fois-ci mesurées sur des images MEB à la fin de la fabrication. Certaines dimensions n'ont pas été mesurées (non-mesurée (NM) dans le tableau) parce que la cassure permettant d'avoir la coupe transversale n'a pas été à cet endroit. Dans le cas des senseurs en réflexion, c'est plutôt qu'aucune structure de test n'a été incluse par erreur.

De ces deux tableaux, la perte moyenne d'épaisseur des murs de silicium est d'environ 0,7-0,8 micromètre. De cette valeur, environ deux fois 105 nm sont dus à la gravure de l'oxyde puisque 44% de l'épaisseur de cette couche était du silicium avant l'oxydation. Le reste de

Tableau 4.2 Épaisseur des cavités des senseurs à la fin de la fabrication

Type de senseur	Murs de silicium des miroirs (μm)	Couches d'air des miroirs (μm)	Cavité FP (μm)
O 80	1,11	3,79	35,79
O 100	1,11	3,79	35,79
O 130	1,11	3,79	35,79
O 80 G	1,66 (NM)	3,94 (NM)	35,84
O 100 G	1,66 (NM)	3,94 (NM)	35,84
O 130 G	1,66 (NM)	3,94 (NM)	35,84
M 130	1,50	4,90	NA
M 130 G	NM (1,36)	NM (5,04)	NA
P 130 4,3	1,50	4,90	35,60
P 130 G3,8	NM (1,36)	NM (5,04)	35,54
P 130 2,2	0,89	3,01	35,81
P 130 G1,9	NM (0,99)	NM (3,11)	35,61
R 130	NM	NM	NM
R 130 G	NM (NM)	NM (NM)	NM

cette perte est dû à la gravure DRIE et à la photolithographie. Cette dernière ne devrait avoir qu'un effet minime comparé à celui de la DRIE. La figure 4.2 illustre le profil classique d'une gravure DRIE. La gravure plus large lorsque plus profonde est appelé *undercut*. Dans le cas présent, la largeur dans l'axe optique est réduite d'environ 0,5 micromètre. Cette différence varie selon la largeur des couches d'air. Plus cette dernière est petite, plus le *undercut* est grand.

Des quatorze senseurs étant supposés être fabriqués, deux n'ont pas pu l'être, soit P 130 2,2 et P 130 G1,9. La raison est qu'aucun senseur fonctionnel n'a été fabriqué puisque les murs sont trop minces pour survivre à travers les étapes subséquentes de fabrication, en particulier le deuxième épandage de résine. Celui-ci est particulièrement destructeur pour les types P et M puisque leurs murs ne sont pas aussi bien ancrés.

4.3 Polymère

Pour compléter les senseurs, il faut les fonctionnaliser avec des polymères. Ces polymères doivent être choisis en fonction des analytes à détecter. La compagnie Odotech a proposé le

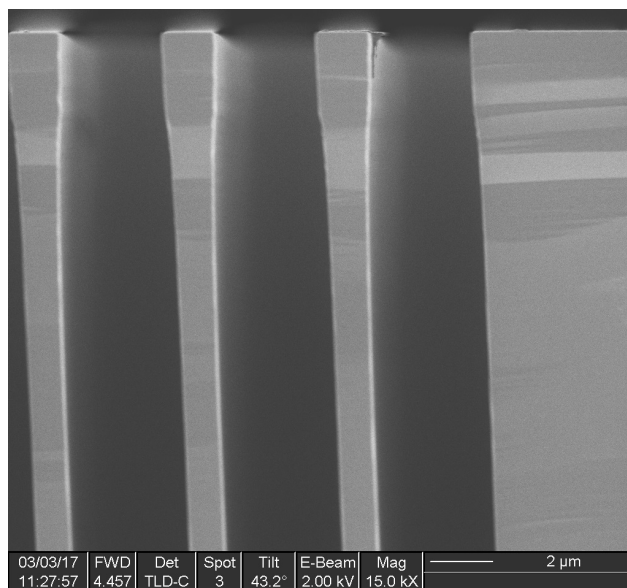


Figure 4.2 Vue transversale des murs d'un miroir d'une structure de test pour le type original à murs normaux

toluène, le 1-butanol, le limonène et l'acide valérique. Le choix des polymères spécifiques a été effectué en considérant leur potentiel à être sélectif, leur disponibilité et leur dangerosité.

Cinq polymères ont été injectés dans les cavités Fabry-Pérot. Le premier est le PDMS, soit le même polymère que celui utilisé dans le senseur de première génération. Le PDMS polymérise à la suite du mélange d'une base et d'un agent de réticulation selon la recette de Sylgard®184 Silicone Elastomer Kit. Il a donc été inséré dans le dispositif après avoir été mélangé mais avant qu'il ne polymérise et qu'il ne fige. Une période de quelques jours à température pièce était ensuite nécessaire pour s'assurer qu'il soit dans son état stable.

Le deuxième polymère est une résine de microfabrication, le SU8. Celui-ci a été utilisé dans quelques senseurs de gaz dans la littérature (Eryürek et al. (2015); Reddy et al. (2011)). Toutefois, ce polymère est trop visqueux et ne se rendait pas à la cavité Fabry-Pérot. Pour y remédier, il a fallu le mélanger à du cyclopentanone, son solvant, et le déposer pendant que le dispositif est à 60°C. Utiliser seulement du solvant aurait été problématique puisqu'il aurait fallu en utiliser plus et celui-ci se serait ensuite évaporé pour laisser trop peu de polymère, alors qu'augmenter la température au-delà de 60°C figeait le polymère. Une dernière contrainte de ce polymère est qu'il faut le déposer sous un éclairage sans lumière ultraviolette, puisqu'il y réagit en figeant. La figure 4.3 montre le polymère dans le réservoir à la fin du canal.

Les trois autres polymères sont de la famille des amines, soit le 2,6-Diaminotoluène, le 4,4'-

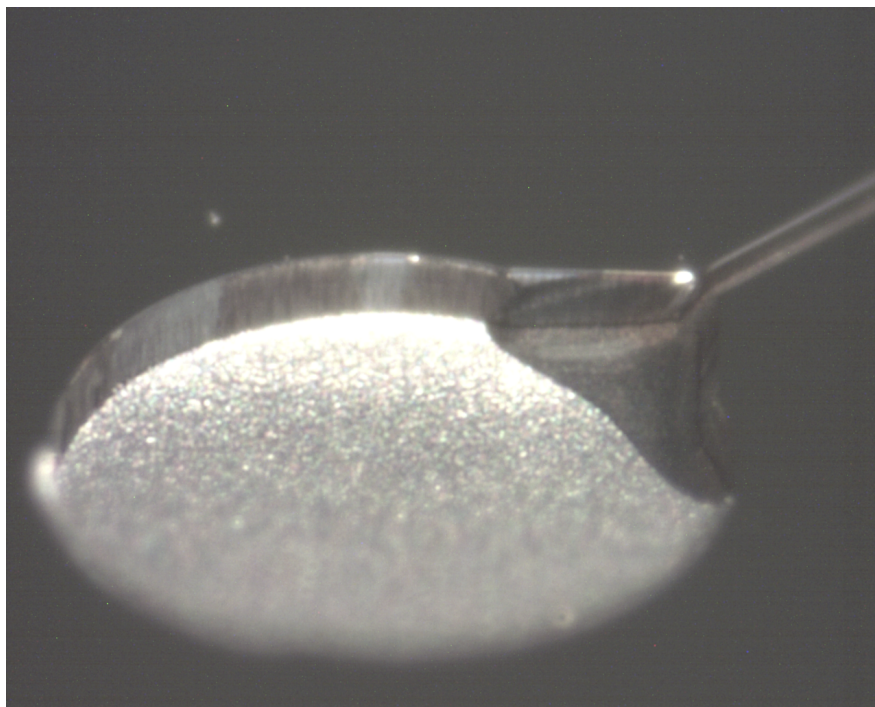


Figure 4.3 Entrée du réservoir à la fin du canal microfluidique. La capacité du SU8 à se rendre jusqu'au réservoir de fin et de monter dans le canal y est observée.

(1,4-Phenylenediisopropylidene)bisaniline et le N,N'-Diphenyl-p-phenylenediamine. Cette famille de polymères basiques a été choisie pour la détection de gaz acides selon la recommandation du professeur William Skene du département de chimie de l'Université de Montréal. Trois monomères ont été choisis avec des basicités différentes, ce qui devait donner une sensibilité différente aux acides. De plus, en avoir trois permettait d'améliorer les chances que l'un des trois fonctionne. Les trois candidats ont été déposés avec la même technique, c'est-à-dire chauffer le polymère au-dessus de sa température de fusion et déposer une goutte dans le réservoir du capteur, lui aussi chauffé à la même température. Par la suite, à température de la pièce, le polymère retourne à son état solide mais dans la cavité Fabry-Pérot. Des trois amines, seul le diaminotoluène a permis d'obtenir un capteur fonctionnel ; les capteurs fabriqués avec les deux autres polymères perdaient leur résonance. Une trop grande absorption, une application qui déforme trop les miroirs ou bien une mauvaise manipulation sont des causes possibles.

Une information importante dans le cas de capteur optique est l'indice de réfraction du polymère. Dans le cas du PDMS, celui-ci est de 1,3997 selon la fiche du fabricant, et ce à 1550 nm. Le SU8 a quant à lui un indice de 1,575 (Sum et al. (2003)) à la même longueur d'onde. Aucun indice n'a été trouvé dans la littérature pour le diaminotoluène puisque celui-ci

n'est jamais utilisé seul.

La fonctionnalisation des senseurs avec trois polymères différents, soient le PDMS, le SU8 et le 2,6-Diaminotoluène, a été jugée suffisante pour permettre de tester la sélectivité du senseur.

CHAPITRE 5 MÉTHODE EXPÉRIMENTALE DE DÉTECTION DE GAZ

Le but de ce chapitre est de présenter la technique et le matériel utilisé pour effectuer les tests de détection de gaz. Le montage permettant de mesurer la réponse des senseurs aux différents gaz et à différentes concentrations est présenté dans la première section, alors que la deuxième section se concentre sur le traitement des données.

5.1 Montage expérimental

Les gaz testés lors de ce projet étaient tous des gaz volatils, c'est-à-dire des composés qui sont principalement liquides à la température de la pièce, mais qui s'évaporent facilement jusqu'à une certaine limite de concentration dépendante de la pression de vapeur du composé aux conditions ambiantes. Pour ce genre de composé, il faut un gaz porteur et un bulleur, ce dernier favorisant l'évaporation du gaz jusqu'à la saturation avec le gaz porteur. Dans le cas de ce projet, le gaz porteur est l'azote. Après son passage dans le bulleur, le composé est à sa concentration de saturation. Une deuxième entrée d'azote est donc nécessaire pour contrôler la concentration finale en diluant le composé à détecter. Ensuite, le mélange doit arriver le plus proche possible du senseur, de manière à s'assurer qu'il ne se dilue pas par diffusion. Puisque les composés qui ont été mesurés lors de ce projet sont dangereux à un certain degré, le senseur doit être isolé dans un contenant étanche. Finalement, une extraction est nécessaire de manière à empêcher une surpression tout en retirant le gaz potentiellement dangereux du contenant. Un schéma du montage est illustré à la figure 5.1.

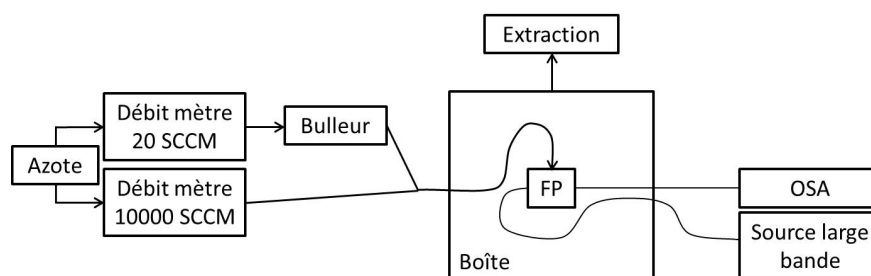


Figure 5.1 Schéma du montage utilisé lors de la majorité des tests. La partie à gauche est celle pour les gaz alors que celle de droite est celle pour l'optique.

Dans le cas des senseurs en réflexion, le montage est légèrement différent puisque la même fibre est utilisée pour l'entrée et la sortie. Un circulateur est utilisé comme présenté à la figure 5.2.

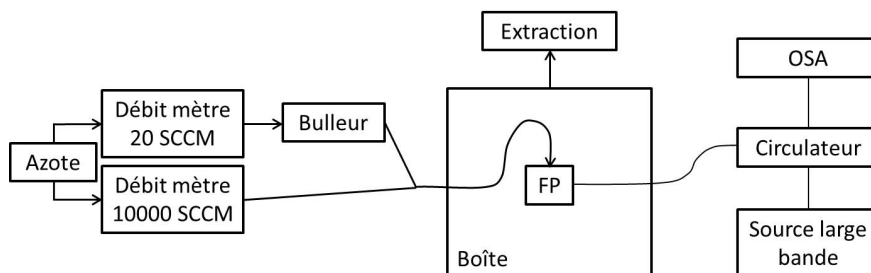


Figure 5.2 Schéma du montage utilisé lors des tests sur les senseurs en réflexion

Dans le cas de ce projet, l'azote entrant à haute pression dans le système. Son débit était ensuite régulé par deux contrôleurs de débits, un à faible débit allant de 0,5 à 20 *Standard Cubic Centimeter per Minute* (SCCM) et l'autre à haut débit allant de 50 à 10000 SCCM. Le flux du contrôleur à faible débit passait par le bulleur et se recombinaient ensuite au flux provenant de l'autre contrôleur pour le diluer. Ce flux combiné se dirigeait dans une boîte étanche jusqu'à une distance d'environ un centimètre du senseur, légèrement surélevé par rapport à celui-ci. La boîte était reliée à l'extraction du bâtiment, qui a un débit estimé d'au minimum 50000 SCCM. Ce débit est largement supérieur au débit maximal entrant de 10020 SCCM, ce qui assurait de ne pas avoir une surpression dans la boîte et d'éviter des fuites potentielles.

Au niveau optique, la lumière provenait d'une source large bande, plus précisément le modèle BBS-430 de Newport. Cette source émet un spectre allant d'environ 1520 à 1620 nm avec une puissance totale de moins de 10 mW. Le détecteur était un analyseur de spectre optique (OSA) de modèle 86142A de Hewlett Packard. Un spectre du senseur de type O 80 avec PDMS est présenté à la figure 5.3. La source n'a pas un spectre d'égale intensité à toutes les longueurs d'onde. Il faut donc l'utiliser comme référence et ainsi obtenir un spectre comparé à cette référence, ce qui explique que le spectre est en décibel (dB). La partie très bruitée à chaque extrémité est due à la puissance trop faible se rendant à l'OSA.

Des pics de résonance FP de la cavité sont très bien définis sur ce spectre (1537 et 1592 nm), même si le spectre n'est pas identique à ceux simulés. La première différence notable est la partie entre 1560 et 1580 nm. Les dimensions réelles ne sont pas les mêmes que celles simulées, ce qui fait que le minimum de réflexion des miroirs est dans cette région du spectre. La figure 5.3 présente aussi les résonances parasites qui sont l'autre grande différence avec un spectre simulé (figure 3.7). Plusieurs résonances de ce types sont observables, dont les deux entourées de rouge sur la figure 5.3. Toutefois, puisque les résonances de ce senseur sont bien définies, les cavités parasites n'ont que peu d'effet sur la résonance de la cavité FP. Dans le cas du senseur avec diaminotoluène, ces cavités sont plus problématiques (figure 5.4). Dans

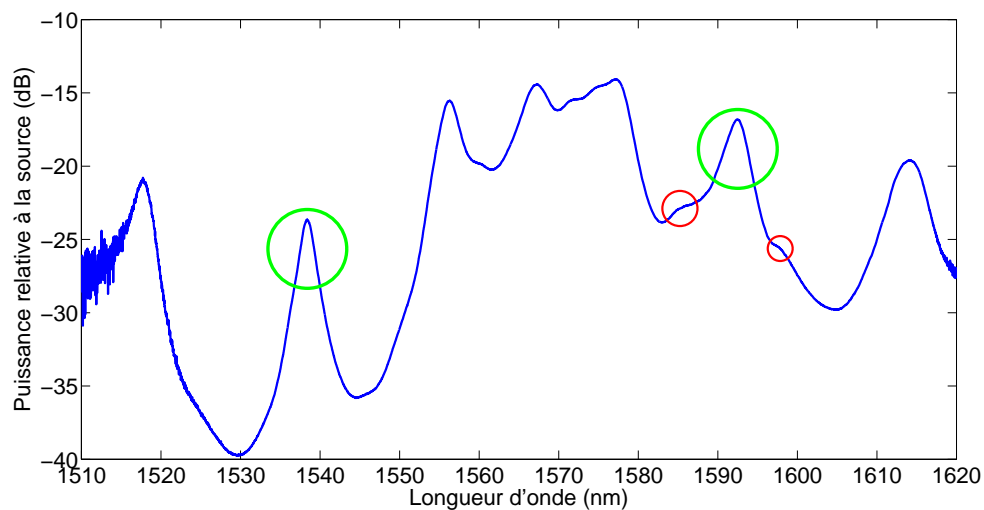


Figure 5.3 Spectre mesuré du capteur de type O 80 avec du PDMS. Dans les cercles verts sont les pics de résonance de la cavité utilisés lors des mesures. Dans les cercles rouges sont des résonances parasites.

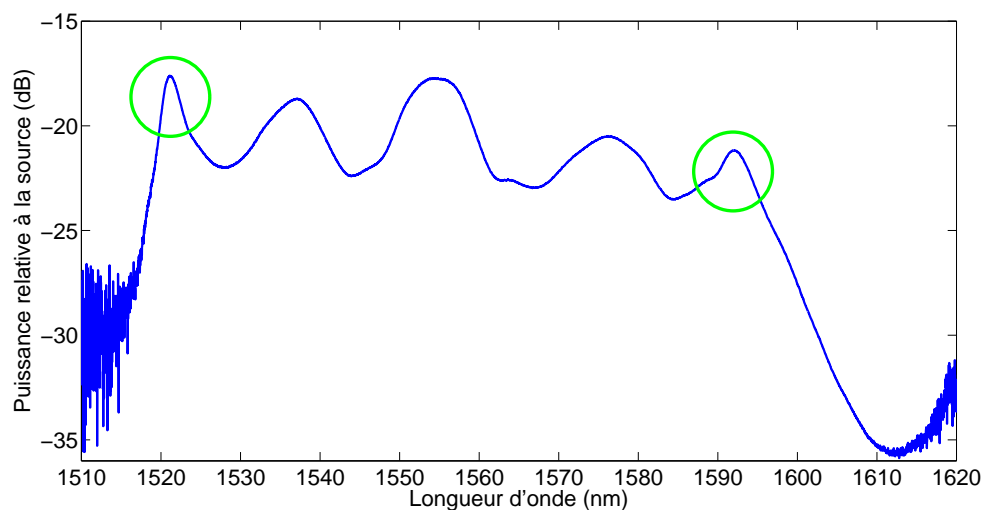


Figure 5.4 Spectre mesuré du capteur de type O 80 avec du diaminotoluène

ce cas, les pics de résonance de la cavité ont été déterminés lors des tests, selon l'évolution dans le temps. Le pic à 1523 nm et celui à 1593 nm sont ceux utilisables. Le spectre du capteur avec du SU8 avait lui aussi des résonances parasites potentiellement problématiques, mais la résonance à 1595 nm est plus grande et facilement identifiable comme une résonance de la cavité (figure 5.5).

Plusieurs facteurs peuvent expliquer pourquoi ces deux spectres sont très différents du spectre

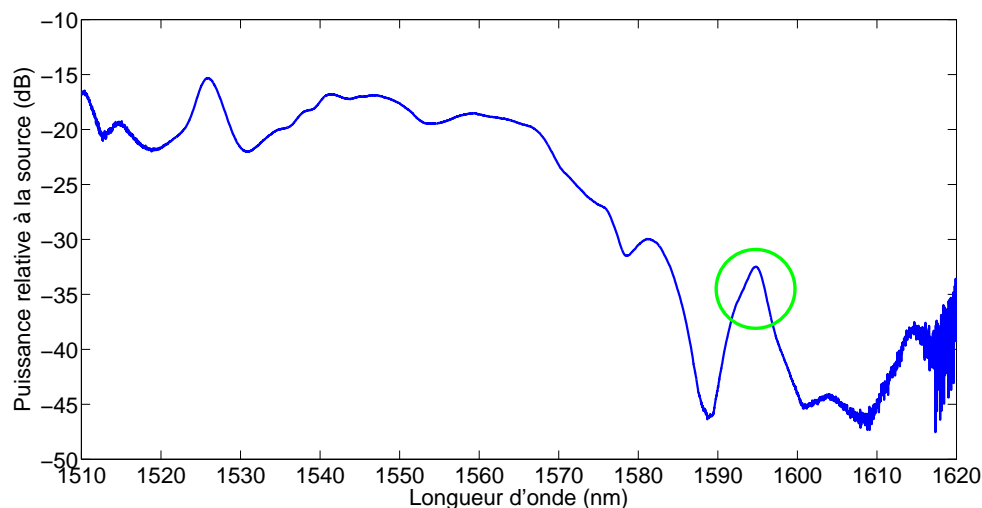


Figure 5.5 Spectre mesuré du capteur de type O 80 avec du SU8

du capteur avec PDMS et ont des résonances moins bien définies. La première est qu'avant même d'introduire le polymère, la cavité et les miroirs du capteur avec PDMS était de meilleure qualité que pour les capteurs utilisés avec les deux autres polymères. Ensuite, le polymère a clairement eu un effet. Deux sont potentiellement problématiques. Le premier est la déformation du premier mur du miroir par l'introduction du polymère. Si celui-ci prend de l'expansion ou au contraire se contracte après l'application du polymère, le premier mur du miroir de Bragg va se déformer. Cette déformation pourrait être majeure selon le polymère et expliquer la différence de spectre. Un autre effet du polymère est son profil dans la cavité. Si jamais le polymère perd beaucoup de solvant, celui-ci pourrait être trop bas dans la cavité, soit proche de l'axe optique. L'ajout d'une interface verticale modifierait grandement le spectre du capteur.

5.2 Traitement de données

La deuxième partie importante de la méthodologie est le traitement de données. Dans le cas du capteur de gaz, le but est de suivre le maximum d'un pic de résonance FP dans le temps. Le paramètre à maximiser est la limite de détection du capteur, qui dans le cas de capteur micromécanique est habituellement établie comme étant la concentration d'analyte donnant un décalage de pic équivalent au triple de l'écart-type dû au bruit (Lange et al. (2002); Mirmohseni and Hassanzadeh (2001)). Ce bruit doit donc être minimisé de manière à améliorer la limite de détection. Une manière de le faire est de filtrer les spectres de l'OSA. Un filtrage fréquentiel à l'aide d'un simple filtre gaussien est utilisé de manière à éliminer le

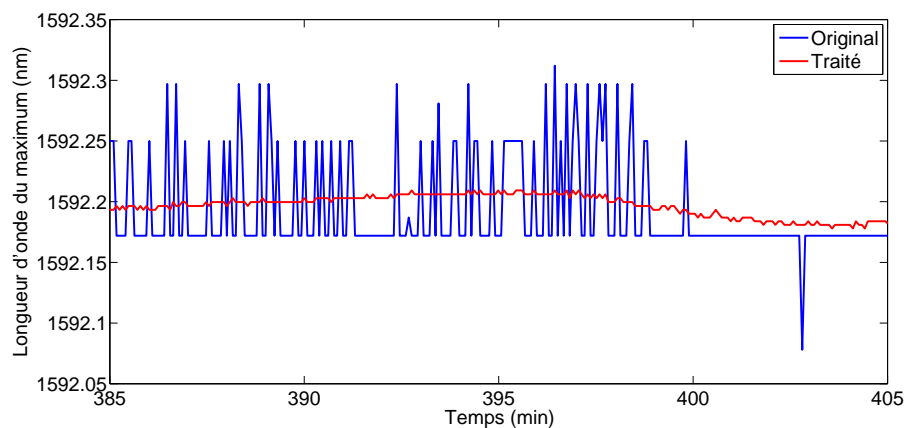


Figure 5.6 Maximum d'un pic FP de type O 80 dans le temps, avec et sans traitement

bruit à hautes fréquences. Par la suite, le maximum du pic est mesuré avec l'aide d'un fit en spline. Un exemple du résultat du traitement est présenté à la figure 5.6.

Une nette amélioration du niveau de bruit est observée. Une courbe typique du décalage en fonction du temps est présentée à la figure 5.7. Le maximum du pic n'était pas toujours rendu stable après plusieurs heures. Pour couper dans les temps de mesure et pour que les mesures soient comparables, le décalage du maximum après 1000 mesures, soit environ 1h15, était utilisé. Ce temps très long avant stabilisation de la position du pic est un problème qui est développé à la section 7.7. Les variations cycliques ainsi que le niveau de bruit encore élevé sont d'autres problèmes, ceux-ci développés à la section 7.3.

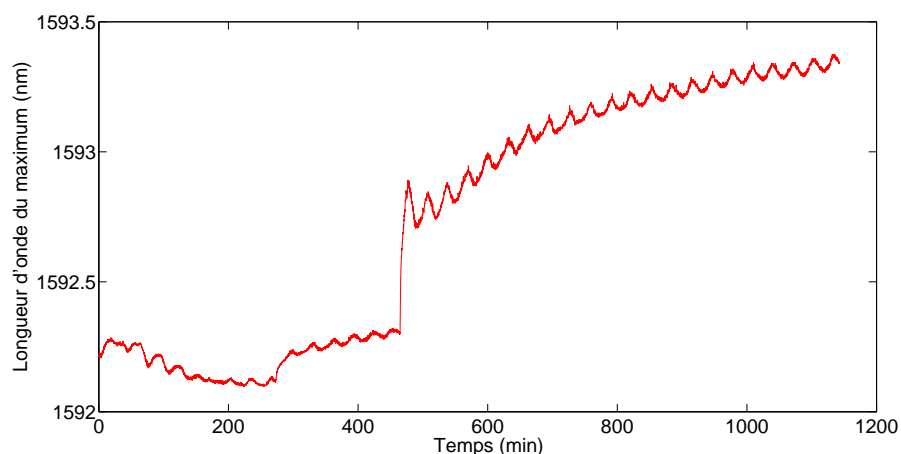


Figure 5.7 Courbe typique du maximum d'un pic FP dans le temps pour un capteur de type O 80 avec PDMS. L'analyte est le toluène avec une concentration de 0 ppm de 0 à 273 minutes, de 366 ppm de 273 à 465 minutes et de 1307 ppm de 465 minutes à la fin.

CHAPITRE 6 RÉSULTATS

Pour répondre aux objectifs du projet, deux séries de mesures ont été effectuées. La première a été faite pour comparer les différents designs alors que la deuxième comparait différentes combinaisons de gaz et polymères de manière à démontrer le potentiel de sélectivité. Ce chapitre présente ces résultats.

6.1 Analyse des différents designs de senseur

Pour répondre au premier objectif, une série de mesure a été faite en utilisant le même polymère et le même gaz pour comparer les designs seulement. Le polymère était le PDMS et le gaz l'isopropanol car les deux étaient accessibles facilement et donnaient de bons résultats. La concentration changeait de 0% à 1%, puis 10% pour finalement atteindre 100% de la concentration à saturation, soit 43424 ppm (International Programme on Chemical Safety). Le débit total restait autour de 100 SCCM sauf pour la mesure à 100%, qui était à 20 SCCM puisque le débit mètre de 10000 SCCM, qui permet la dilution, était fermé.

Comme mentionné précédemment, des quatorze types de senseur, douze ont pu être testés. Dès l'observation des spectres, deux autres types ont été éliminés, soit les types M. La raison est que le spectre n'était pas utilisable, le pic du miroir de Bragg étant beaucoup trop large. Le problème dans le cas de ce spectre provient de plusieurs causes. De base, ce senseur était supposé avoir un pic beaucoup plus large. Toutefois, certains paramètres utilisés lors des simulations ont aidé à le rendre plus défini, c'est-à-dire le rendre moins large et avec une plus grande différence entre le maximum et les minimums de puissance. Le premier est la rugosité de surface. Lors des simulations, celle-ci était fixée à 50 nm et n'a pas été modifiée. Toutefois, des simulations avec une rugosité plus faible démontrent que le pic du miroir de Bragg devient plus large et moins défini. De plus, l'ajout de l'interface des fibres est particulièrement nuisible au spectre de ce senseur. Finalement, les dimensions finales du senseur ne sont pas celles espérées. Tous ces différences avec les simulations ont rendu le spectre inutilisable, tout comme le senseur. Les tests ont donc été effectués sur les dix autres types de senseurs différents et les résultats sont présentés à la figure 6.1.

Plusieurs informations pertinentes peuvent être extraites de ce graphique. La plus évidente est que le type de senseur R 130 est le plus sensible avec O 100 en deuxième. Une amélioration de 120% est mesurée pour le type R 130 par rapport au type O 130, soit celui le plus proche du design original. Une amélioration plus faible a été mesurée pour le type O 100, soit 16%.

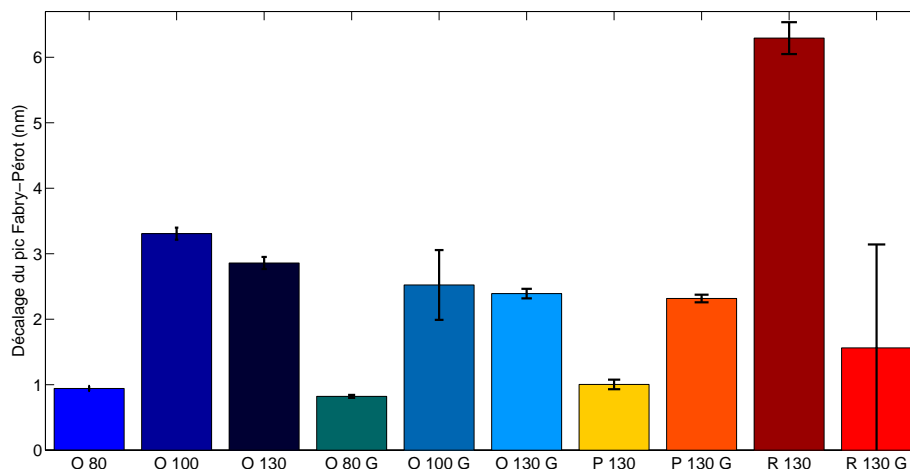


Figure 6.1 Décalage du pic FP en fonction de la concentration et du type de senseur

La deuxième observation est que les murs à épaisseur variable ne sont pas plus sensibles que ceux normaux sauf pour le type avec du polymère dans les miroirs. Cette différence entre les types peut avoir plusieurs causes. Une de ces causes potentielles est que la forme différente des murs pourrait améliorer la déformation par le polymère dans les miroirs. Cet effet ne serait observable que dans ce type puisque le polymère n'est pas en contact avec l'intérieur des miroirs dans les autres types. Il se pourrait bien sûr qu'un des senseurs de type P soit défectueux et qu'il y ait des résonances parasites trop grandes nuisant à la mesure ce qui rendrait la comparaison invalide. Finalement, la dernière observation est qu'il y a une largeur de miroir optimale à chercher qui selon les résultats est proche de 100 micromètres, en tout cas pour le type original. Les simulations n'avaient été faites que pour 80 et 130 micromètres donc pour comparer, des modélisations CoventorWare® ont été effectuées pour 90, 100, 110 et 120 micromètres. En commençant par 80 micromètres, les expansions à 0,05% sont : $4,87 \cdot 10^{-2}$, $4,84 \cdot 10^{-2}$, $4,73 \cdot 10^{-2}$, $4,48 \cdot 10^{-2}$, $4,19 \cdot 10^{-2}$ et $3,68 \cdot 10^{-2}$ micromètre. Le maximum prédit par les simulations se situe donc proche de 80 micromètres de largeur alors que celui expérimental est situé pour une largeur proche de 100 micromètres.

En comparant les résultats avec ceux des simulations, ces dernières peuvent être jugées comme donnant simplement un ordre de grandeur et difficilement comparables aux résultats expérimentaux. Les simulations ont bien prédit que le senseur en réflexion est plus précis, mais ont mal jugé les autres. Plusieurs raisons peuvent expliquer la différence. La principale est que les dimensions finales ont été assez différentes de celles simulées, ce qui veut dire que le spectre est assez différent, tout comme la déformation. De plus, l'effet de l'interface des fibres

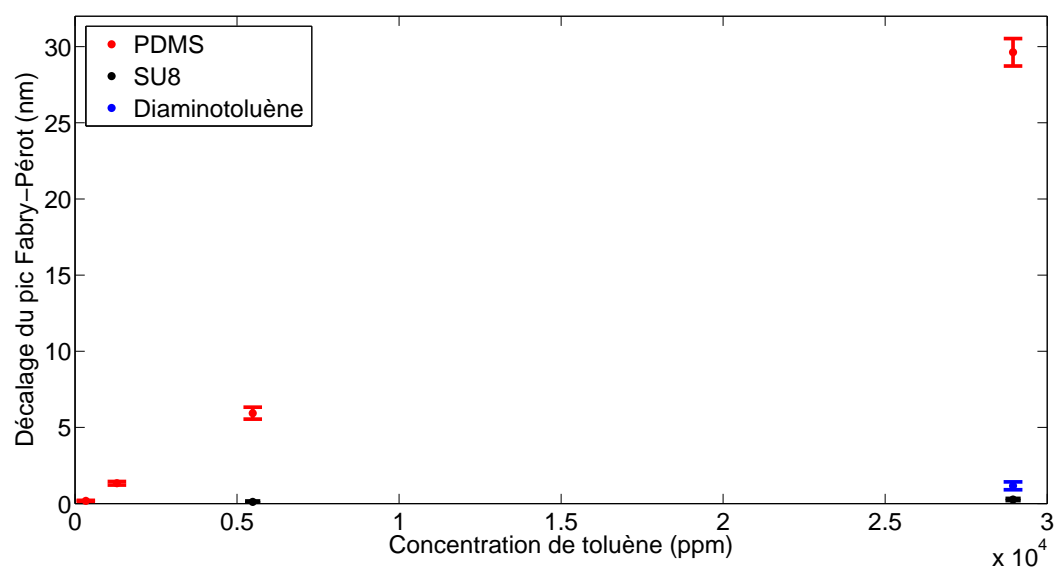
n'a pas été considéré dans les simulations, mais pourrait avoir été une cause des différences. Utiliser de la modélisation et des simulations n'est donc pas une technique suffisante pour prédire les résultats.

6.2 Démonstration de la sélectivité

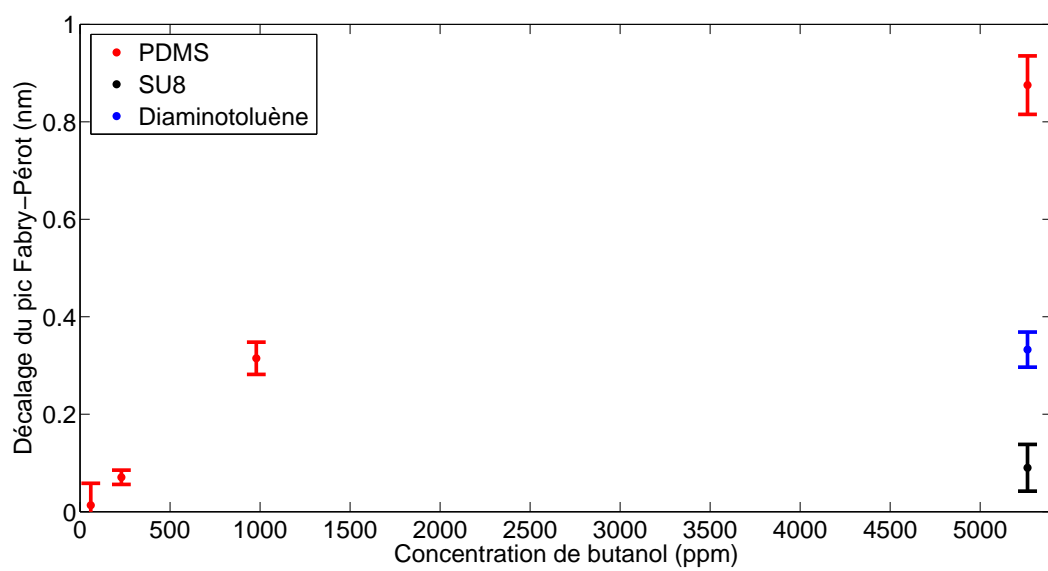
La deuxième série de mesures avait pour objectif de comparer la sensibilité des polymères avec différents gaz de manière à démontrer la sélectivité. Le but final était de démontrer qu'une matrice de senseurs avec des polymères différents pourrait différencier les gaz. Pour ce faire, les trois différents polymères énumérés à la sous-section 4.3 ont été utilisés dans un même type de senseur. Un senseur de type original a été choisi car sa réponse était déjà bien connue. Plus précisément, le type O 80 a été choisi puisque plusieurs senseurs de ce type provenant de la même gaufre étaient fonctionnels. Ces senseurs ont été testés à l'aide de quatre différents gaz proposés par Odotech soient le toluène, le limonène (dipentène), le 1-butanol et l'acide valérique. Ces gaz ont été testés à 0%, 1%, 4%, 20% et 100% de leur concentration à saturation qui est de 28947 ppm pour le toluène (Sigma Aldrich (a)), de 1316 ppm pour le limonène (Sigma Aldrich (b)), de 5263 ppm pour le butanol (Sigma Aldrich (c)) et de 197 ppm pour l'acide valérique (Sigma Aldrich (d)). Les débits totaux étaient contrôlés de la même manière que pour la première série de mesure.

Les résultats pour chaque gaz sont présentés à la figure 6.2. Toutes les combinaisons de polymère et de gaz n'ont pas le même nombre de points car un décalage n'était pas toujours discernable à faible concentration. Tout de même, ces graphiques démontrent la sélectivité du senseur selon le type de polymère présent car il y a toujours un polymère plus précis que les autres. Cette différence est très marquée pour le toluène et le limonène et moins pour le butanol et l'acide valérique. Toutefois, seulement trois différents polymères ont été testés. Il est donc probable qu'il y ait d'autres polymères plus sensibles que ceux testés.

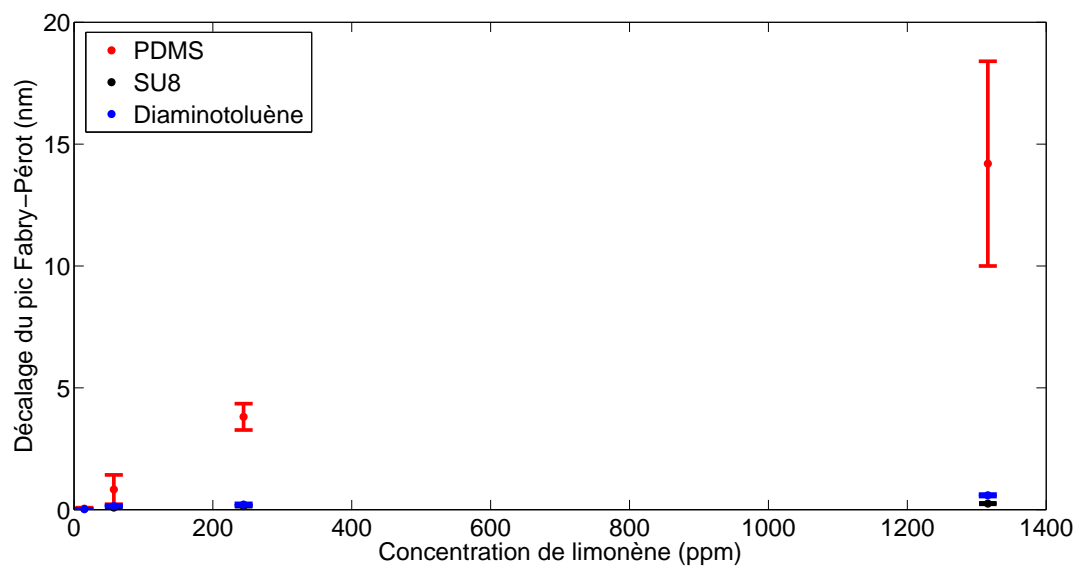
La sensibilité de chaque polymère pour les différents gaz est aussi variée comme l'illustre la figure 6.3. Sur cette figure, une tendance est observable pour trois des gaz, soit que le PDMS est le plus sensible et le SU8 le moins. Ceci pourrait permettre de douter de la sélectivité. Toutefois, l'écart entre les sensibilités change grandement. Dans le cas du toluène et du limonène, l'écart entre la sensibilité du PDMS et du SU8 est de deux ordres de grandeur alors qu'il n'est que d'un ordre de grandeur dans le cas du butanol. Avec ces trois polymères, il serait donc possible de distinguer la concentration des gaz dans un mélange de butanol, d'acide valérique et de toluène. Pour distinguer entre le toluène et le limonène, il faudrait toutefois un autre polymère. La preuve de concept de la sélectivité est donc concluante.



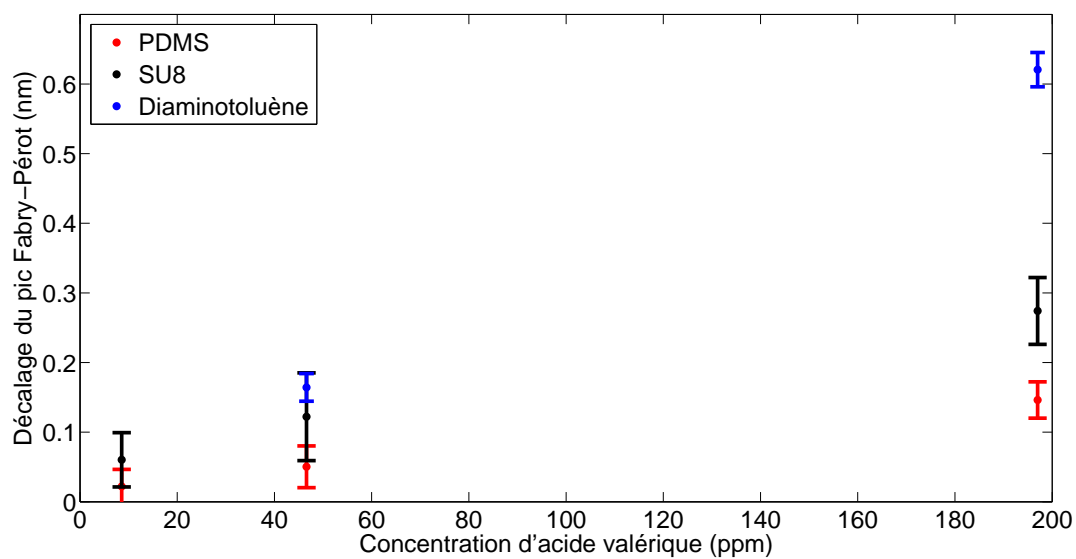
(a) Toluène



(b) Butanol



(c) Limonène



(d) Acide Valérique

Figure 6.2 Décalage du pic FP en fonction de la concentration et du polymère

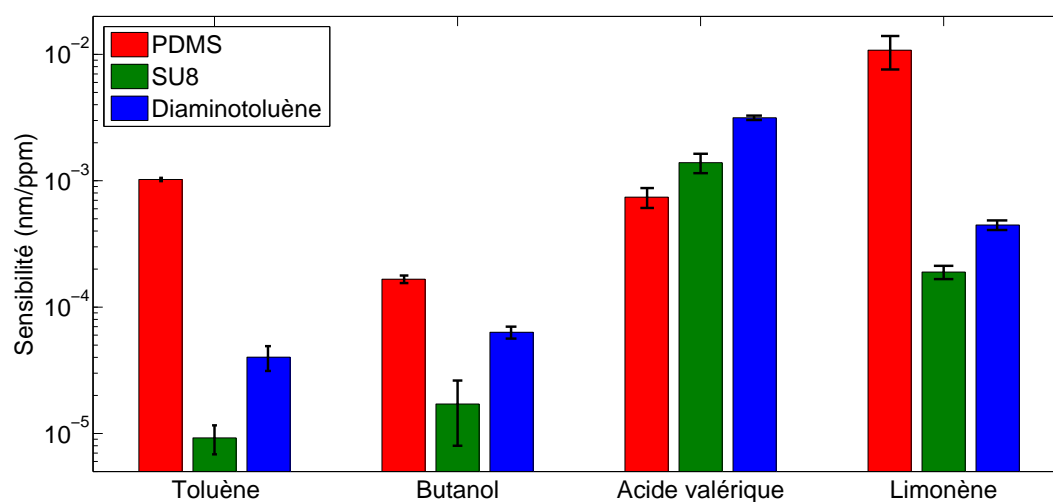


Figure 6.3 Sensibilité du senseur en fonction de la combinaison polymère-gaz. Toutes ses sensibilités ont été calculées avec le décalage obtenu lorsque le gaz est à saturation. L'axe des ordonnées est logarithmique.

CHAPITRE 7 DISCUSSION

L'objectif de ce chapitre est de présenter les autres mesures qui permettent de valider et étoffer les résultats précédents. Des mesures de l'effet de la température et de l'humidité sont présentées, suivi d'une section sur la reproductibilité des mesures. Des sections sur l'erreur, la précision, le temps de réponse et la stabilité du polymère suivent. Finalement, une discussion sur un effet inattendu, soit celui du débit, est présentée.

7.1 Effet de la température et de l'humidité

Une caractéristique importante de tout capteur est sa réaction à un changement de température ou d'humidité. L'environnement dans lequel le capteur est employé va rarement avoir une température ou une humidité fixe. De préférence, le capteur doit être insensible à ces changements. Si ce n'est pas le cas, il faut utiliser un contrôleur ou bien mesurer les changements et les considérer dans la réponse du capteur.

Les mesures en température ont été faites avec un contrôleur Peltier qui faisait varier la température de 15 à 35°C par bond de 5°C. Le résultat pour les trois polymères est présenté à la figure 7.1.

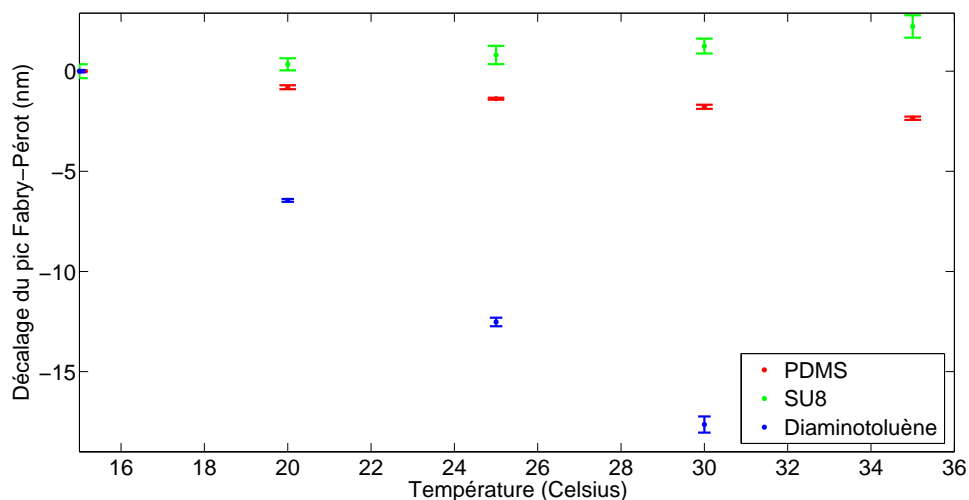


Figure 7.1 Décalage du pic FP en fonction de la température du capteur

La principale observation est que les polymères ne réagissent pas du tout de la même façon au changement de température, ce qui est contre intuitif. Pour pouvoir l'expliquer, il est

important de se rappeler que c'est le chemin optique nL qui importe. Le coefficient d'expansion thermique est presque exclusivement positif, ce qui indique une augmentation de L et un décalage positif avec l'augmentation de la température. Toutefois, le coefficient thermo-optique, soit le changement de l'indice de réfraction avec la température, est négatif, ce qui implique un décalage négatif. Selon l'équilibre entre l'évolution avec la température des deux paramètres n et L , le chemin optique de la cavité peut augmenter ou diminuer. Un décalage positif ou négatif peut alors être observé selon le polymère.

Dans le cas du PDMS Sylgard 184©, l'indice de réfraction à 1550nm est d'environ 1,3997 et le coefficient d'expansion thermique est de $3,10 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ selon le fabricant. Dans la littérature, le coefficient thermo-optique tourne autour de $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (Markos et al. (2010); Lindecrantz et al. (2015)). Un calcul rapide du chemin optique de la cavité à 20°C ($n_{20}L_{20}$) et 21°C ($n_{21}L_{21}$) permet de déterminer que dans le cas du PDMS, celle-ci diminue avec une augmentation de la température, donc que le décalage est négatif :

$$n_{20}L_{20} = 1,3997 \cdot 35,79 = 50,0953\mu m \quad (7.1)$$

$$n_{21}L_{21} = (1,3997 - 4,5 \cdot 10^{-4}) \cdot 35,79 \cdot (1 + 3,1 \cdot 10^{-4}) = 50,0947\mu m \quad (7.2)$$

À l'aide du programme de simulation de spectre optique dont la théorie est présentée au chapitre 3, ce résultat a été corroboré (figure 7.2).

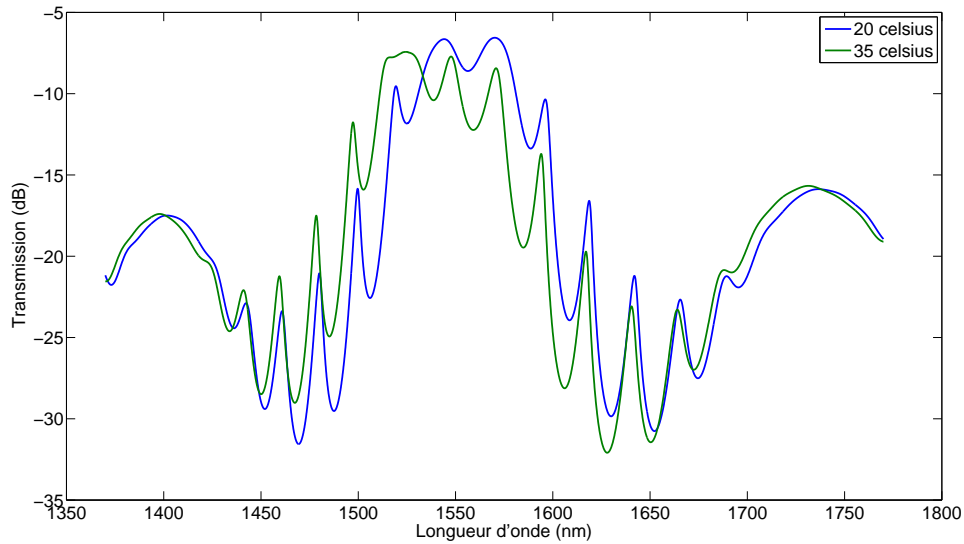


Figure 7.2 Spectres simulés du capteur de type O 80 avec du PDMS

Dans les simulations, l'effet de la température sur le silicium des miroirs de Bragg a aussi été considéré. Seul, cet effet a très peu de conséquence comme les spectres de la figure 7.3 le démontre.

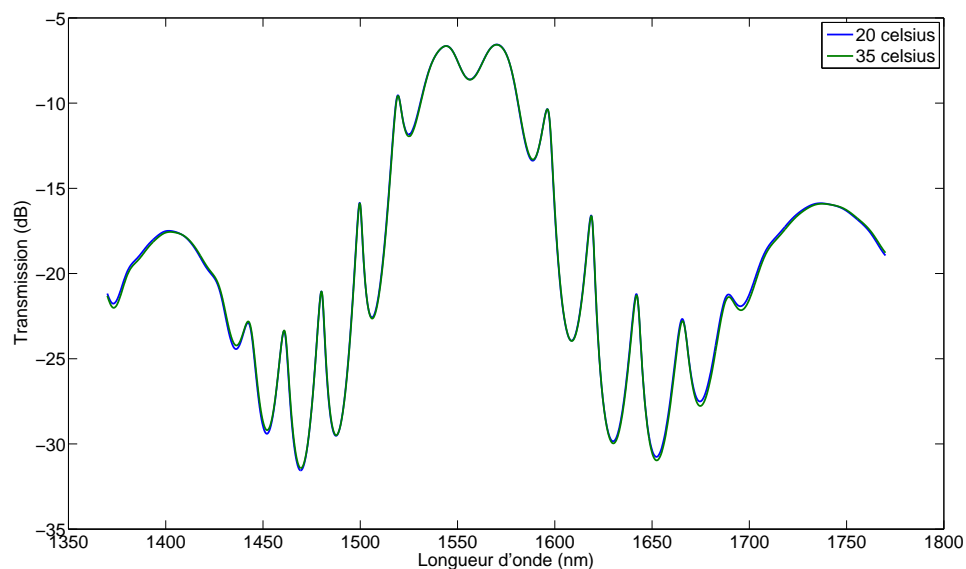


Figure 7.3 Spectres simulés du sensor de type O 80 avec du PDMS où seul l'effet de la température sur les miroirs de Bragg en silicium est considéré.

Donc, selon les coefficients d'expansion thermique et thermo-optique du polymère, le sensor réagit différemment à la température. Finalement, en considérant l'ordre de grandeur des décalages obtenus, il serait essentiel de réguler la température du sensor pour pouvoir détecter de petites quantités d'analyte.

Au niveau de l'humidité, les mesures ont été effectuées de la même manière que dans le cas de la section 6.2 en considérant que la pression à saturation de l'eau à 20°C est de 23084 ppm (Moran et al. (2006)). Une combinaison différente de contrôleurs de débit a été employé pour la mesure sur le PDMS. La figure 7.4 présente les résultats de ces mesures.

De cette figure, l'effet de l'humidité peut être considéré comme important. La dépendance à l'humidité est un problème potentiellement plus grand que celle à la température car réguler l'humidité est plus compliqué que la température. Pour contourner le problème, une mesure indépendante de l'humidité serait nécessaire pour permettre de retirer son effet et ainsi d'isoler le changement de longueur d'onde dû à l'analyte.

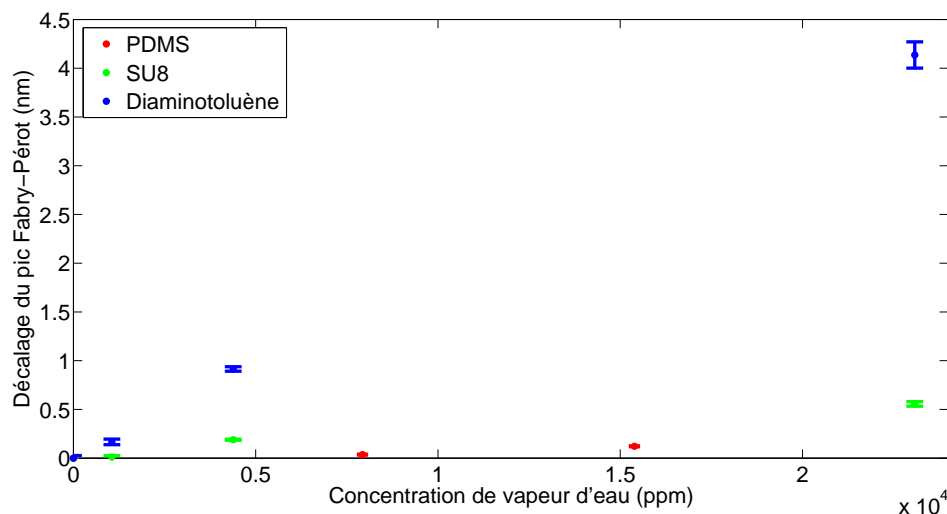


Figure 7.4 Décalage du pic FP en fonction de la concentration de vapeur d'eau pour les trois senseurs

7.2 Reproductibilité

Un aspect critique de tout senseur est la reproductibilité des mesures. Pour pouvoir démontrer celle de ce senseur, le test en température sur le senseur de type O 80 avec du PDMS a été répété deux autres fois. Bien qu'une mesure en température ne soit pas le but final du senseur, celle-ci a été jugée plus souhaitable puisqu'une mesure avec des gaz est moins stable dû au montage. La figure 7.5 présente le résultat de ces mesures. Bien que l'erreur soit quand même grande, la figure semble démontrer que les mesures sont reproductibles.

7.3 Erreur

Un élément très important de toute mesure est le bruit. Celui-ci détermine la limite de détection qui peut être atteinte et doit être minimisé. Le filtrage fréquentiel présenté à la section 5.2 permet de réduire ce bruit mais celui-ci reste relativement élevé.

Plusieurs tests ont été effectués de manière à identifier les sources de bruit. Le premier était de fixer la température du senseur avec un contrôleur à effet Peltier de manière à tenter d'éliminer le bruit cyclique présent dans les mesures. Ce bruit a le même cycle que celui de la température dans la pièce, qui avait été mesurée. Malgré le contrôleur, le bruit n'a pas été éliminé, ce qui a permis d'identifier que celui-ci provenait des appareils. Un test avec un laser accordable (Agilent 81600B) qui remplace la source large bande a permis de déterminer que la cause du bruit n'était pas l'OSA puisque le bruit cyclique n'était alors plus présent.

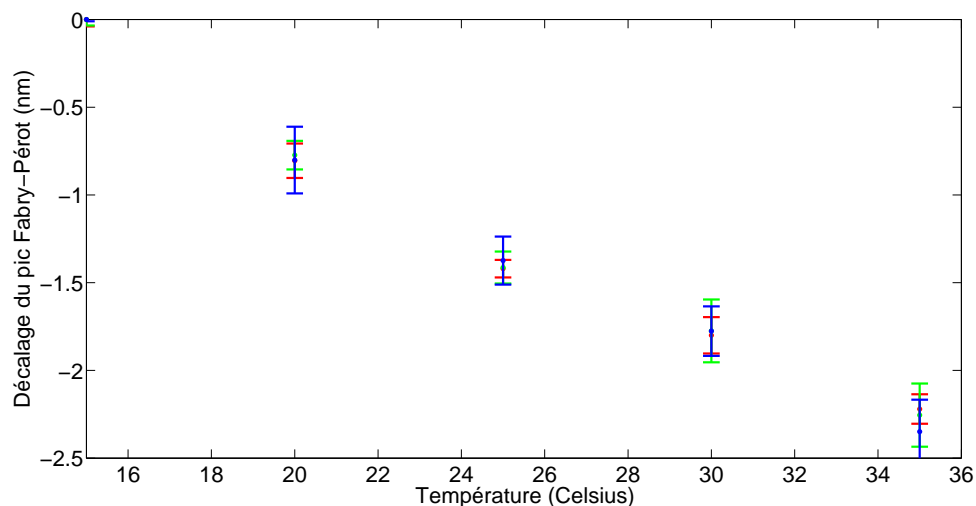


Figure 7.5 Trois mesures du décalage du pic FP en fonction de la température pour le senseur de type O 80 avec PDMS

Le test suivant a identifié la source large bande comme étant le problème. Ce test consistait à mesurer la puissance en une longueur d'onde proche du maximum du spectre d'émission de la source. La figure 7.6 présente l'évolution dans le temps de cette puissance. La source a été allumée au début du test, ce qui explique l'augmentation sur les premières dizaines de minutes.

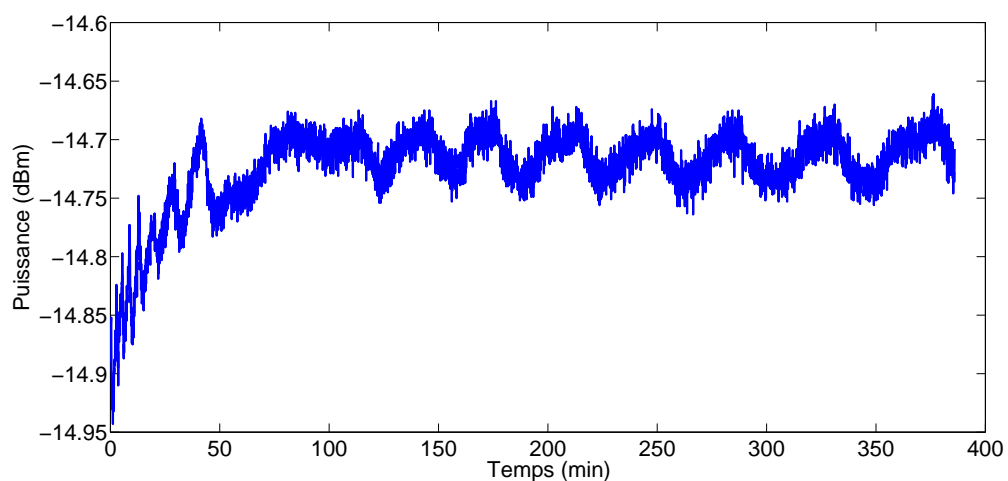


Figure 7.6 Puissance dans le temps de la source large bande à 1532 nm

Une variation cyclique avec la même période que le cycle du bruit et de la température de la pièce y est observée en plus d'un bruit de fond assez grand. Le bruit cyclique provenait donc

de la source large bande. De plus, même sans cette variation cyclique, le bruit reste élevé.

Une dernière source de bruit importante est le système de distribution de gaz. Durant les mesures, la concentration d'analyte n'est pas parfaitement constante principalement due à l'erreur sur les contrôleurs de débit. Celle-ci n'a pas été mesurée, mais la lecture du débit effectuée par les contrôleurs est précise à 0,1% de leur débit maximal. Toutefois, cette lecture variait d'environ 1% pour les bas débits. L'effet de cette erreur a été observé puisque le bruit lorsqu'il y a de l'analyte est plus élevé que lorsqu'il n'y en a pas, la concentration n'étant pas constante. Cette erreur pourrait être facilement réduite en augmentant le débit total, ce qui devrait de toute façon être le cas puisque les prochaines études seront probablement à petites concentrations. D'autres pistes comme un volume tampon pourraient avoir à être explorées.

Une autre source de bruit dû au montage est que puisque la pression partielle change avec la température, la concentration à saturation et la concentration à la sortie changent. Cette erreur dans la mesure de la concentration serait aussi cyclique et peut-être importante selon le gaz. Pour l'eau par exemple, la concentration à saturation à 20°C est de 23084 ppm alors qu'elle est de 24545 ppm à 21°C. La différence est de plus de 6%, ce qui n'est pas négligeable. L'effet n'a pas été caractérisé et est peut-être négligeable étant donné l'inertie du liquide, mais il se pourrait qu'il faille fixer la température du liquide dans le futur.

Quelques autres sources d'erreur existent. Une de celles-ci est de nouveau le changement de la température de la pièce qui modifie le spectre de la source large bande. À moyen terme, soit moins d'une heure, ce changement est cyclique et est inclus dans la mesure de bruit puisque plusieurs cycles étaient mesurés avant de changer de concentration. À plus long terme, l'effet de la température n'est pas considéré et pourrait changer légèrement les valeurs. Arrêter d'utiliser la source large bande devrait éliminer cette source de bruit si la température du laser accordable est régulée. Une dernière source d'erreur est due aux fibres. Bien qu'elles soient positionnées dans des rainures, les fibres peuvent se relaxer dans le temps et changer légèrement de position. Le spectre obtenu est alors légèrement différent; la position des pics de résonance change. L'effet peut être visible sur une période de quelques heures mais se stabilise normalement. Quelques-unes des mesures peuvent avoir été affectées par cette relaxation. Fixer les fibres avec de la colle UV devrait permettre d'éliminer cette erreur. Ces dernières sources d'erreur sont difficiles à évaluer et n'ont pas été incluses dans les barres d'erreur des mesures, qui ne considère que le bruit. Elles ne devraient toutefois pas être majeures, mais sont potentiellement comparables à l'erreur due au bruit.

7.4 Précision

Toute cette analyse sur le dispositif a pour but de pouvoir estimer la plus petite concentration de gaz détectable. Pour se faire, le minimum détectable est considéré de $1 \cdot 10^{-2}$ nm, soit trois fois l'écart-type. La meilleure sensibilité pour chaque gaz est utilisée, donc celle du PDMS pour tous sauf pour l'acide valérique où c'est celle du diaminotoluène. Finalement, la sensibilité est corrigée pour considérer que les tests avec les gaz et polymères ont été effectués avec un type O 80, qui est beaucoup moins sensible que le type R 130. Pour ce faire, la sensibilité est simplement multipliée par le rapport entre les décalages qui étaient présentés à la figure 6.1. Le tableau 7.1 présente les résultats de cette analyse.

Tableau 7.1 Estimation de la limite de détection

Gaz	Toluène	Butanol	Limonène	Acide valérique
Concentration minimale (ppm)	4,2	14	0,28	1,3

L'estimation de la meilleure concentration minimale détectable donne une valeur autour du ppm. Pour pouvoir bien comprendre ces données, il est utile de les comparer à la limite de détection du nez selon deux sources et à la limite de rejet dans l'atmosphère selon le règlement sur l'assainissement de l'atmosphère (RAA) du Québec (Ministère du Développement durable de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques (2017)), soient deux des limites les plus basses (tableau 7.2). Dans le cas où cette limite n'est pas disponible, Non-Documenté (ND) est présent.

Tableau 7.2 Comparaison de la limite de détection avec le seuil d'odeur et une norme

Gaz	Toluène	Butanol	Limonène	Acide valérique
Limite de détection (parties par milliard (ppb))	4200	14000	280	1300
Seuil d'odeur (Falczy and Malard (2005)) (ppb)	2500	170	ND	ND
Seuil d'odeur (Carre and Fanlo (2006)) (ppb)	82	1,8	500	0,6
RAA Québec (ppb)	159	38	38	ND

Cette comparaison permet d'établir que des améliorations doivent être effectuées pour atteindre ces limites, puisque seul le seuil d'odeur du limonène serait détectable avec le capteur. Il est à noter que le seuil d'odeur est très variable d'une source à l'autre, ce qui est attribuable à la difficulté de l'établir et à la recherche qui est jeune dans ce domaine. Le tableau 7.3 compare la limite de détection à celle de plusieurs autres capteurs.

Ce tableau permet d'établir que ce capteur a une sensibilité comparable à plusieurs autres capteurs développés dans les dernières années. Toutefois, trois capteurs se démarquent, soit le

Tableau 7.3 Comparaison de la limite de détection avec d'autres senseurs

Catégorie	Limite de détection	
Électrochimique	0,05 ppm - CO	(Mao et al. (2012))
	0,1 ppm - toluène	(Zhou et al. (2017))
Thermique	1 ppm - toluène	(Park et al. (2014))
Mécanique	0,38 ppm - toluène	(Then et al. (2006))
	11,5 ppm - CH ₄	(Webber et al. (2017))
Optiques :	Absorption	0,005 ppm - CH ₄ (Dong et al. (2016))
	Colorimétrique	0,008 ppm - H ₂ S (Li and Suslick (2016))
	FP hors plan	1,7 ppm - toluène (Reddy et al. (2011))
	FP dans le plan	1,6 ppm - m-xylène (St-Gelais et al. (2013))
		0,28 ppm - limonène (ce travail)

premier électrochimique, celui à absorption et celui colorimétrique. Bien qu'ils soient beaucoup plus sensibles, il faut considérer leurs inconvénients. Le senseur de Mao et al. (2012) est un senseur à oxide métallique, donc a le problème mentionné à la section 1.1, soit la haute consommation d'énergie. Le senseur à absorption manque de sélectivité. Le senseur colorimétrique est quant à lui un cas unique, étant très prometteur et n'ayant aucun inconvénient majeur, si ce n'est de son développement couteux. Il faut aussi considérer que la limite de détection du senseur développé dans ce travail peut grandement augmenter selon le polymère. En trouver des très sensibles devrait donc être une priorité future.

7.5 Temps de réponse

Selon son utilisation, le temps de réponse d'un senseur peut être un paramètre critique. Dans le cas du senseur de gaz, ce paramètre est défini par le temps pris pour obtenir un décalage de pic stable à partir du moment où la concentration d'analyte est changée. Certaines applications nécessitent un temps de réponse sous la seconde et l'avoir le plus bas possible est presque toujours bénéfique. Le senseur a un temps de réponse beaucoup trop lent, soit de l'ordre de plusieurs heures comme la figure 5.7 le démontre. Toutefois, ce temps de réponse est principalement lié au montage dans le cas présent. Atteindre la concentration voulue proche du senseur est trop lent dû au volume trop élevé de la boîte autour du senseur, ce qui fait que l'analyte diffuse. Selon la théorie, ce qui limite la rapidité de la réponse est la diffusion du gaz dans le polymère puisque l'optique est instatannée en comparaison. Un temps de réponse t peut être estimé avec le coefficient de diffusion D pour une certaine distance x :

$$t \approx \frac{x^2}{2D} \quad (7.3)$$

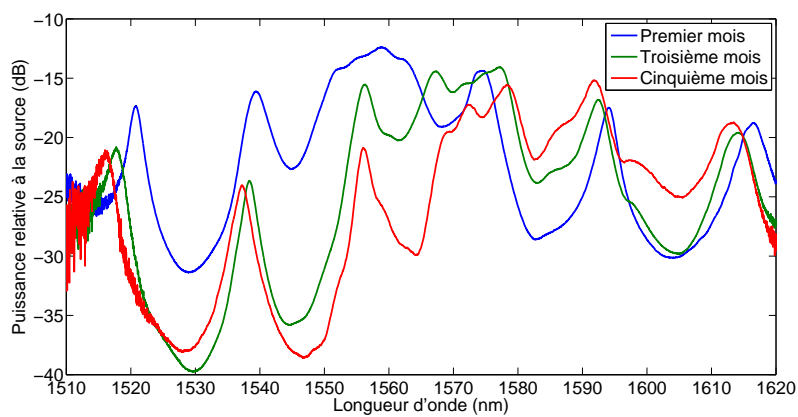
Selon Chao et al. (2011), le coefficient de diffusion du PDMS avec le toluène est de l'ordre de grandeur de $1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ et dans notre cas, la distance est de l'ordre de grandeur de la dizaine de micromètres. Un temps de réponse estimé d'une demi seconde est obtenu. Le temps de réponse devrait donc être beaucoup plus rapide qu'il ne l'ait présentement. Dans le montage présent, la concentration proche du senseur est prédite comme étant la même que sortant du tuyau simplement à cause de la proximité. Toutefois, le montage pourrait être grandement amélioré si le volume autour du senseur était en surpression par rapport au reste de la boîte de sécurité. Pour ce faire, il faudrait mettre une boîte de faible volume autour du senseur et surtout limiter la taille des sorties. Ainsi, la concentration dans ce volume serait celle sortant du tuyau assez rapidement.

7.6 Stabilité du polymère

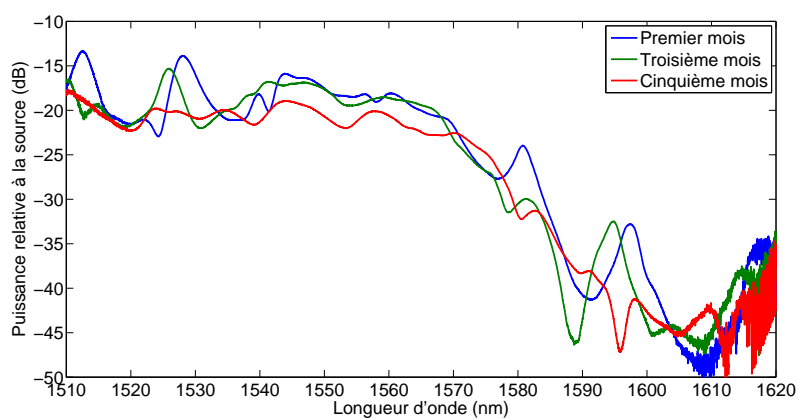
Une dernière caractéristique importante d'un senseur est sa durée de vie. Dans le cas du senseur de gaz, celle-ci dépend du polymère et de sa stabilité. Lors des multiples mesures nécessaires à ce projet, beaucoup de spectres de chaque senseur ont été enregistrés et ce sur une période de plusieurs mois. Trois périodes ont été choisies pour représenter l'évolution du polymère, soit le premier, le troisième et le cinquième mois. Les spectres pour chaque polymère et chaque période sont présentés à la figure 7.7.

Puisque l'alignement des fibres était changé entre les captures, une différence entre les spectres était attendue. Ensuite, une différence entre le premier et les autres mois n'est pas surprenante car le polymère n'aurait pas nécessairement eu le temps de devenir stable quand le premier spectre a été mesuré. Toutefois, une différence entre le spectre du troisième et cinquième mois est plus problématique. Une telle différence est visible sur le senseur avec diaminotoluène et particulière sur celui avec SU8. Dans le cas du senseur avec PDMS, le spectre pour le troisième mois est très proche de celui du cinquième mois et la différence est probablement due à l'alignement des fibres.

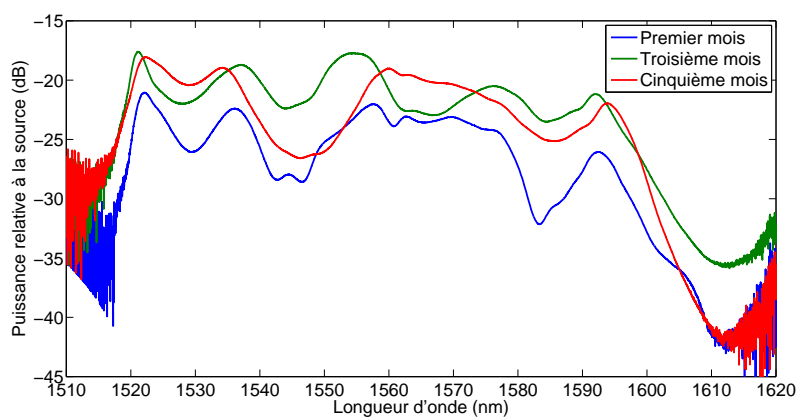
Plusieurs différentes causes peuvent expliquer les différences. La première est celle la plus problématique, soit que le polymère continue d'évoluer dans le temps peu importe l'environnement. Si le changement est faible, comme dans le cas du PDMS, il pourrait probablement être considéré avec des calibrations puisqu'il serait lent. Dans les autres cas, une application différente du polymère ou un traitement par la suite pourraient être nécessaires pour le rendre plus stable. Une autre cause potentielle est que le polymère ait été attaqué par un des analytes. Dans le cas du SU8, la température serait potentiellement en cause puisque le spectre a grandement changé après ces tests. L'évaporation du solvant serait probablement la cause puisque le SU8 est une résine de lithographie. Dans ce cas comme dans celui du



(a) PDMS



(b) SU8



(c) Diaminotoluène

Figure 7.7 Spectres mesurés des trois senseurs de gaz au premier, troisième et cinquième mois

diaminotoluène, il se peut que la différence dans les spectres ne soit due qu'à une mauvaise manipulation lors de l'alignement des fibres qui aurait endommagé le senseur. Plusieurs autres mesures seraient nécessaires pour bien cerner la cause de ce manque de stabilité du spectre dans le temps. Par exemple, fabriquer une série de senseurs qui ne seraient jamais utilisés dans des mesures permettrait de déterminer si la cause est simplement le temps.

7.7 Effet du débit

Par curiosité, un test a été effectué où la concentration d'analyte était constante mais le débit total changeait. Le but initial était de vérifier si le senseur était sensible à la concentration ou bien à la quantité d'analyte. Le résultat est présenté au tableau 7.4.

Tableau 7.4 Décalage du pic FP selon les débits

Débit de l'azote (SCCM)	Débit de l'azote porteur de limonène (SCCM)	Décalage du pic (nm)	Erreur (nm)
88	0	0	$2 \cdot 10^{-2}$
886	0	$-5,3 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
886	1,68	$3,20 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$

La première observation est qu'il y a un décalage du pic lorsqu'il y a un changement de débit, même lorsqu'il n'y a pas d'analyte. Une hypothèse est que le débit est assez fort pour créer une perturbation sur la position des fibres optiques, ce qui change la position de la résonance légèrement. Coller les fibres dans les canaux devrait permettre d'éliminer ce problème. Une autre hypothèse est que la concentration d'azote proche du senseur est supérieure dans le cas du grand débit, ce qui élimine une partie de l'humidité à proximité du senseur. Dans ce cas, il faudrait modifier le montage de manière à limiter les effets du débit. Des pistes sont proposées plus loin.

La deuxième observation est que le décalage total obtenu est de 0,373 nm, soit la soustraction de la troisième ligne du tableau par la deuxième, et est grandement supérieur au 0,022 nm mesuré précédemment avec 88 SCCM d'azote. D'autres changements de 886 et 16,8 SCCM à 88 et 1,68 SCCM ont été mesurés, tous démontrant ce résultat, c'est-à-dire que le décalage dépend du débit. Ceci semble démontrer que le senseur est sensible à la quantité d'analyte et non à la concentration ambiante. Toutefois, la théorie d'absorption de gaz par un polymère prédit le contraire. Une piste d'explication est proposée, soit que le montage est problématique. La sortie du tuyau amenant le gaz n'est malheureusement pas directement à côté du senseur. Il est probable qu'avec l'extraction qui tire beaucoup plus que le débit sortant, la concentration proche du senseur ne soit pas celle dans les tuyaux. Avec un faible

débit, la différence serait plus marquée que pour un débit plus élevé simplement parce que la vitesse du gaz sortant est plus grande et celui-ci se rend mieux au senseur. Ceci voudrait dire que les décalages mesurés seraient tous sous-estimés dus au montage. Des améliorations pour éliminer ce problème potentiel sont proposées à la conclusion.

La première étape pour pouvoir déterminer la cause de cette différence serait de modifier le montage de manière à réduire les variations de concentration proche du senseur avec les propositions de la section 7.5. Si cette différence de décalage persiste avec un nouveau montage, le senseur ou sa réaction sera la cause, non le montage, et il faudra investiguer plus profondément.

CHAPITRE 8 CONCLUSION

Plusieurs résultats importants ont été obtenus pendant cette maîtrise. Une comparaison de différents designs de senseurs a permis d'établir qu'un senseur en réflexion semble être la meilleure alternative, avec une amélioration de la sensibilité de 120% par rapport au senseur de première génération. Des améliorations plus grandes peuvent probablement être atteintes puisque la modification de la largeur des murs de miroir a amélioré la sensibilité du type original de 16%, pour une largeur de 100 micromètres. Les autres designs n'ont pas été aussi performants que le senseur original malgré la modélisation et les simulations prometteuses. Le type de senseur à un miroir sans cavité n'a pas fonctionné puisque le pic de résonance du Bragg était trop large et inutilisable. Le type de senseur à cavité et miroirs remplis de polymère a donné des résultats plus faibles qu'attendus. Les simulations ont été jugées comme donnant simplement un ordre de grandeur dû aux différences entre les résultats de celles-ci et ceux expérimentaux.

Des tests avec du toluène, du limonène, du butanol et de l'acide valérique sur trois senseurs de même type mais avec un polymère différent ont permis de démontrer la sélectivité. Des sensibilités différentes aux quatre analytes ont été obtenues avec le PDMS, le SU8 et le diaminotoluène. Le PDMS a été le plus sensible pour trois de ces gaz, soient le toluène, le butanol et le limonène, avec des sensibilités maximales de $1,07 \cdot 10^{-3}$, $1,53 \cdot 10^{-4}$ et $1,07 \cdot 10^{-2}$ nm/ppm respectivement. Pour l'acide valérique, la meilleure sensibilité était avec le diaminotoluène et était de $3,15 \cdot 10^{-3}$ nm/ppm. Des très grandes différences ont été notées sur la sensibilité en fonction du polymère, particulièrement pour le toluène et le limonène, ce qui démontre la sélectivité du senseur.

Pour pouvoir valider les résultats, plusieurs autres tests ont été effectués, le premier étant de caractériser l'effet de la température et de l'humidité sur les senseurs. Ces mesures ont permis d'établir qu'il faudrait préférentiellement contrôler la température puisque l'effet de celle-ci est comparable à l'effet d'une analyte. L'humidité aussi avait un effet marqué, particulièrement sur le diaminotoluène et devra être considéré. Des résultats surprenant ont été obtenus lors des mesures en température. Le diaminotoluène et le PDMS avait un décalage des pics négatif avec une augmentation de la température. Dans le cas de la température, l'indice de réfraction diminue avec une augmentation de celle-ci, ce qui explique ce décalage négatif. L'équilibre entre cet effet et l'expansion du polymère explique que certains polymères ont des décalages positifs et d'autre négatifs.

Ensuite, la reproductibilité des mesures a été assurée. Les résultats de chacun des trois

tests identiques en température étaient tous dans la marge d'erreur des deux autres. Puis, une analyse du bruit a permis d'identifier plusieurs sources de bruit, la principale étant la source large bande. Cette analyse devrait permettre de corriger le montage dans la suite de ce projet. Tous ces résultats permettent d'établir la caractéristique la plus importante du capteur, soit la concentration minimale détectable prédite. Pour ce faire, toutes les meilleures conditions ont été utilisées pour estimer cette précision minimale pour chaque gaz. Les valeurs obtenues sont de 4,2 ppm pour le toluène, 14 ppm pour le butanol et 0,28 ppm pour le limonène avec le PDMS et de 1,3 ppm pour l'acide valérique avec le diaminotoluène. Ces concentrations sont supérieures aux normes du Québec selon le RAA pour tous les gaz et inférieures au seuil d'odeur pour le limonène. Le capteur est aussi comparable à la plupart des capteurs présentement en développement. Toutefois, certains capteurs ont une meilleure limite de détection, ce qui indique que des améliorations doivent être apportées au capteur.

La dernière caractéristique du capteur qui a été documentée est sa stabilité dans le temps. Les spectres au premier, troisième et cinquième mois ont permis de découvrir un problème potentiel dans le cas du SU8 et du diaminotoluène. La réponse optique de ces capteurs a continué d'évoluer grandement après plusieurs mois, ce qui semble pointer vers un manque de stabilité des polymères. Une application différente de ceux-ci ou un traitement par la suite seront peut-être nécessaires pour les rendre plus stables. Il se peut aussi qu'ils aient été dégradés par un gaz ou par la température dans le cas du SU8. Une autre hypothèse est qu'une mauvaise manipulation lors de l'alignement des fibres en soit la cause.

Finalement, un phénomène inattendu a été rencontré. Celui-ci est que le débit total a une influence sur la position du maximum de la résonance. Sans analyte, la différence est minime et est probablement attribuable à un déplacement des fibres optiques alors qu'avec analyte, cette différence est marquée. La quantité d'analyte absorbée par le polymère étant dépendante de la concentration et non de la quantité selon la théorie, une autre explication était nécessaire. Plusieurs hypothèses ont été émises, le plus probable étant que la concentration d'analyte proche du capteur n'est pas celle sortant du tuyau pour de faibles débits.

8.1 Recommandations

Une grande quantité de travail est nécessaire pour continuer de développer ce capteur. La priorité serait de modifier le montage de test avec une attention particulière au système de distribution de l'analyte. Celui-ci doit être modifié pour s'assurer que la concentration sur le capteur est celle à la sortie du tuyau. Pour ce faire, placer le capteur dans un petit volume qui deviendrait en surpression par rapport au reste de la boîte de sécurité lorsqu'il y a un débit serait nécessaire. L'autre modification importante est d'utiliser un laser accordable qui

balaie le spectre plutôt que la source large bande. Utiliser une photodiode synchronisée au laser permettrait d'obtenir des spectres moins bruités et de manière plus compacte que dans le montage présent. Avec ces modifications, l'effet du débit devra être recaractérisé. Certaines mesures devraient aussi être refaites de manière à déterminer si les valeurs de sensibilité sont les bonnes.

Au niveau de la fabrication du capteur, seulement les types O et R à murs normaux devraient être fabriqués avec des largeurs de miroir entre 100 et 130 microns puisque ces types semblent les plus prometteurs. Ensuite, les fibres devraient être collées dans les rainures pour limiter l'effet de l'alignement entre les mesures. Le spectre pour un même capteur serait alors toujours le même. De plus, le capteur serait alors probablement insensible aux perturbations.

Après ces modifications, l'objectif principal de la suite de ce projet devrait être de continuer la fabrication de capteur avec d'autres polymères de manière à améliorer la précision et élargir la différence de sensibilité entre les capteurs. Des mesures avec de nouveaux gaz seraient aussi nécessaires.

Par rapport à la stabilité des capteurs, ma recommandation est de fabriquer quelques capteurs et de ne pas les utiliser pendant quelques mois. L'évolution du spectre ne sera alors due qu'au temps et il sera alors possible d'isoler la ou les causes. Avoir les fibres collées permettra aussi d'éliminer l'effet de l'alignement des fibres ainsi que les mauvaises manipulations pendant cet alignement qui endommagerait les miroirs entre les mesures.

Ces recommandations me semblent nécessaires au développement du capteur puisqu'elles permettraient de répondre à la plupart des problèmes potentiels et source d'incertitude sur le capteur.

RÉFÉRENCES

- H. Bai, C. Li, F. Chen, et G. Shi, “Aligned three-dimensional microstructures of conducting polymer composites”, *Polymer*, vol. 48, no. 18, pp. 5259–5267, 2007.
- M. Bass, C. DeCusatis, J. M. Enoch, V. Lakshminarayanan, G. Li, C. MacDonald, V. N. Mahajan, et E. Van Stryland, *Handbook of Optics, Third Edition Volume IV : Optical Properties of Materials, Nonlinear Optics, Quantum Optics*. McGraw-Hill, 2009.
- D. Briand, L. Guillot, S. Raible, J. Kappler, et N. de Rooij, “Highly Integrated Wafer Level Packaged MOX Gas Sensors”, dans *The 14th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems*. Lyon, France : IEEE, 2007.
- D. Briand, B. Van Der Schoot, N. F. De Rooij, H. Sundgren, et I. Lundström, “Low-power micromachined MOSFET gas sensor”, *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 9, no. 3, pp. 303–308, 2000. DOI : 10.1109/84.870055
- J. Carre et J.-l. Fanlo, “Pollution olfactive, sources d’odeurs, cadre réglementaire, techniques de mesure et procédés de traitement”, Rapp. tech., 2006.
- K.-P. Chao, V.-S. Wang, H.-W. Yang, et C.-I. Wang, “Estimation of effective diffusion coefficients for benzene and toluene in PDMS for direct solid phase microextraction”, *Polymer Testing*, vol. 30, no. 5, pp. 501–508, 2011. DOI : 10.1016/j.polymertesting.2011.04.004. En ligne : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142941811000626>
- L. Dong, F. K. Tittel, C. Li, N. P. Sanchez, H. Wu, C. Zheng, Y. Yu, A. Sampaolo, et R. J. Griffin, “Compact TDLAS based sensor design using interband cascade lasers for mid-IR trace gas sensing”, *Optics Express*, vol. 24, no. 6, p. A528, 2016. DOI : 10.1364/OE.24.00A528. En ligne : <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=oe-24-6-A528>
- T. Enomoto, M. Suzuki, T. Iwaki, H. Wado, et Y. Takeuchi, “Infrared absorption sensor for multiple gas sensing. Development of a Fabry-Perot spectrometer with ultrawide wavelength range”, *Electronics and Communications in Japan*, vol. 96, no. 5, pp. 50–57, may 2013. DOI : 10.1002/ecj.10433. En ligne : <http://doi.wiley.com/10.1002/ecj.10433>
- M. Eryürek, Y. Karadag, S. Anand, N. Kilingç, et A. Kiraz, “Hydrogen

and humidity sensing based on WGMs of elastic polymer optical microresonators”, *Progress in Electromagnetics Research Symposium*, vol. 2015-Janua, pp. 892–895, 2015. En ligne : <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84947296790&partnerID=40&md5=d7316fe27d59f4ed5902aaa04240be02>

M. Falcy et S. Malard, “Comparaison des seuils olfactifs de substances chimiques avec des indicateurs de sécurité utilisés en milieu professionnel”, *Hygiène et sécurité du travail*, vol. 198, pp. 7–21, 2005. En ligne : <http://www.inrs.fr/media.html?refINRS=ND2221>

L. Feng, C. J. Musto, J. W. Kemling, S. H. Lim, et K. S. Suslick, “A colorimetric sensor array for identification of toxic gases below permissible exposure limits.” *Chemical communications (Cambridge, England)*, vol. 46, no. 12, pp. 2037–9, 2010. DOI : 10.1039/b926848k. En ligne : <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2010/cc/b926848k>

J. Gere et S. Timishenko, *Mechanics of Materials 3rd SI edition*. London : Chapman and Hall, 1993, pp. 771–3.

C. P. Ho, P. Pitchappa, P. Kropelnicki, J. Wang, H. Cai, Y. Gu, et C. Lee, “Two-dimensional photonic-crystal-based Fabry – Perot etalon”, *Optics Letters*, vol. 40, no. 12, pp. 2743–2746, 2015.

International Programme on Chemical Safety, “Isopropyl alcohol”. En ligne : http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=0554

D. Lange, C. Hagleitner, A. Hierlemann, O. Brand, et H. Baltes, “Cantilever Arrays on a Single Chip : Mass-Sensitive Detection of Volatile Organic Compounds”, *Analytical Chemistry*, vol. 74, no. 13, pp. 3084–3095, 2002.

Z. Li et K. S. Suslick, “Portable Optoelectronic Nose for Monitoring Meat Freshness”, *ACS Sensors*, vol. 1, no. 11, pp. 1330–1335, 2016. DOI : 10.1021/acssensors.6b00492. En ligne : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acssensors.6b00492>

S. M. Lindecrantz, J. C. Tinguely, B. S. Ahluwalia, et O. G. Helles??, “Characterization of a waveguide Mach-Zehnder interferometer using PDMS as a cover layer”, *Journal of the European Optical Society*, vol. 10, 2015. DOI : 10.2971/jeos.2015.15020

A. Lipson et E. M. Yeatman, “Low-loss one-dimensional photonic bandgap filter in (110) silicon”, *Optics Letters*, vol. 31, no. 3, pp. 395–397, 2006.

H. A. Macleod, *Thin-Film Optical Filters*, 3e éd. Institute of Physics Publishing, 2001.

M. J. Madou, *Fundamentals of Microfabrication and Nanotechnology*, 3e éd. CRC Press, LLC, 2012, vol. 2, ch. 1, pp. 3–44.

——, *Fundamentals of Microfabrication and Nanotechnology*, 3e éd. CRC Press, LLC, 2012, vol. 2, ch. 3, pp. 196–201.

S. Mao, S. Cui, G. Lu, K. Yu, Z. Wen, et J. Chen, “Tuning gas-sensing properties of reduced graphene oxide using tin oxide nanocrystals”, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 22, p. 11009, 2012. DOI : 10.1039/c2jm30378g. En ligne : <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2jm30378g>

C. Markos, K. Vlachos, et G. Kakarantzas, “Bending loss and thermo-optic effect of a hybrid PDMS/silica photonic crystal fiber”, *Optics Express*, vol. 18, no. 23, p. 24344, 2010. DOI : 10.1364/OE.18.024344. En ligne : <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=oe-18-23-24344>

Ministère du Développement durable de l’Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, “Règlement sur l’assainissement de l’atmosphère (RAA)”, p. 122, 2017.

A. Mirmohseni et V. Hassanzadeh, “Application of polymer-coated quartz crystal microbalance (QCM) as a sensor for BTEX compounds vapors”, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 79, no. 6, pp. 1062–1066, 2001. DOI : 10.1002/1097-4628(20010207)79:6<1062::AID-APP90>3.0.CO;2-V

Y. Mita, M. Kubota, T. Harada, F. Marty, B. Saadany, T. Bourouina, et T. Shibata, “Contour lithography methods for DRIE fabrication of nanometre–millimetre-scale coexisting microsystems”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 16, no. 6, pp. S135–S141, jun 2006. DOI : 10.1088/0960-1317/16/6/S20

M. Moran, H. Shapiro, D. Boettner, et M. Bailey, *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*, 7e éd. John Wiley & Sons, Inc., 2006, ch. Appendix, pp. 891–892.

M. Noro, K. Suzuki, N. Kishi, H. Hara, T. Watanabe, et H. Iwaoka, “CO₂/H₂O gas sensor using a tunable Fabry-Perot filter with wide wavelength range”, *The Sixteenth Annual International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, 2003. MEMS-03 Kyoto. IEEE*, pp. 319–322, 2003. DOI : 10.1109/MEMSYS.2003.1189750

N.-H. Park, T. Akamatsu, T. Itoh, N. Izu, et W. Shin, “Calorimetric thermoelectric gas sensor for the detection of hydrogen, methane and mixed gases.” *Sensors (Basel, Switzerland)*, vol. 14, no. 5, pp. 8350–62, 2014. DOI : 10.3390/s140508350

K. Reddy et X. Fan, “Self-referenced composite Fabry-Pérot cavity vapor sensors”, *Optics Express*, vol. 20, no. 2, p. 966, 2012. DOI : 10.1364/OE.20.000966

K. Reddy, Y. Guo, J. Liu, W. Lee, M. K. Khaing Oo, et X. Fan, “On-chip Fabry-Pérot interferometric sensors for micro-gas chromatography detection”, *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 159, no. 1, pp. 60–65, nov 2011. DOI : 10.1016/j.snb.2011.06.041. En ligne : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400511005508>

J. Remillard et J. Jones, “Demonstration of a high-temperature fiber-optic gas sensor made with a sol-gel process to incorporate a fluorescent indicator”, *Applied optics*, vol. 38, no. 25, pp. 5306–5310, 1999. En ligne : <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?id=44357>

Sigma Aldrich, “240370 - Valeric acid”. En ligne : <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/240370?lang=en®ion=CA>

——, “B7906 - 1-Butanol”. En ligne : <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/b7906?lang=en®ion=CA>

——, “334111 - Dipentene”. En ligne : <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/334111?lang=en®ion=CA>

——, “244511 - Toluene”. En ligne : <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/244511?lang=en®ion=CA>

I. Simon, N. Bârsan, M. Bauer, et U. Weimar, “Micromachined metal oxide gas sensors : Opportunities to improve sensor performance”, *Sensors and Actuators, B : Chemical*, vol. 73, no. 1, pp. 1–26, 2001. DOI : 10.1016/S0925-4005(00)00639-0

R. St-Gelais, A. Poulin, Y.-a. Peter, et S. Member, “Advances in Modeling , Design , and Fabrication of Deep-Etched Multilayer Resonators”, *Journal of Lightwave Technology*, vol. 30, no. 12, pp. 1900–1908, 2012.

R. St-Gelais, G. Mackey, J. Saunders, J. Zhou, A. Leblanc-Hotte, A. Poulin, J. a. Barnes, H.-P. Loock, R. S. Brown, et Y.-A. Peter, “Gas sensing using polymer-functionalized deformable Fabry-Pérot interferometers”, *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 182, pp. 45–52, jun 2013. DOI : 10.1016/j.snb.2013.02.016. En ligne : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400513001287>

T. C. Sum, A. A. Bettiol, J. A. Van Kan, F. Watt, E. Y. B. Pun, et K. K. Tung, “Proton

beam writing of low-loss polymer optical waveguides”, *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 9, pp. 1707–1709, 2003. DOI : 10.1063/1.1606502

S. Surdo, S. Merlo, F. Carpignano, L. M. Strambini, C. Trono, a. Giannetti, F. Baldini, et G. Barillaro, “Optofluidic microsystems with integrated vertical one-dimensional photonic crystals for chemical analysis”, *Lab on a Chip*, vol. 12, no. 21, p. 4403, 2012. DOI : 10.1039/c21c40613f

S. Surdo et G. Barillaro, “On the performance of label-free biosensors based on vertical one-dimensional photonic crystal resonant cavities”, *Optics Express*, vol. 23, no. 7, p. 9192, 2015. DOI : 10.1364/OE.23.009192

J. Tao, Q. Zhang, Y. Xiao, X. Li, P. Yao, W. Pang, et H. Zhang, “A Microfluidic-Based Fabry Pérot Gas Sensor”, *Micromachines*, vol. 7, pp. 1–10, 2016. DOI : 10.3390/mi7030036

D. Then, A. Vidic, et C. Ziegler, “A highly sensitive self-oscillating cantilever array for the quantitative and qualitative analysis of organic vapor mixtures”, *Sensors and Actuators, B : Chemical*, vol. 117, no. 1, pp. 1–9, 2006. DOI : 10.1016/j.snb.2005.07.069

R. Vernhes, J. Klemberg-Sapieha, et L. Martinu, “Fabrication and testing of nanoporous Si₃N₄ optical filters for gas sensing applications”, *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 185, pp. 504–511, aug 2013.

M. E. Webber, T. Macdonald, M. B. Pushkarsky, Q. Wang, Z. Wang, et W. Ren, “Wavelength-stabilization-based photoacoustic spectroscopy for methane detection”, *Measurement Science and Technology*, vol. 28, p. 7, 2017.

P. Werle, F. Slemr, K. Maurer, R. Kormann, R. Mücke, et B. Jänker, “Near- and mid-infrared laser-optical sensors for gas analysis”, *Optics and Lasers in Engineering*, vol. 37, no. 2-3, pp. 101–114, 2002. DOI : 10.1016/S0143-8166(01)00092-6

H. Wohltjen et R. Dessy, “Surface acoustic wave probe for chemical analysis. I. Introduction and instrument description”, *Analytical Chemistry*, vol. 51, no. 9, pp. 1458–1464, 1979. DOI : 10.1021/ac50045a024. En ligne : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac50045a024>

X. Zhou, Y. Wang, J. Wang, Z. Xie, X. Wu, N. Han, et Y. Chen, “Amplifying the Signal of Metal Oxide Gas Sensors for Low Concentration Gas Detection”, *IEEE Sensors Journal*, vol. 17, no. 9, pp. 2841–2847, 2017. DOI : 10.1109/JSEN.2017.2678985